

PAT-NO: JP02001131541A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001131541 A

TITLE: MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT  
ELEMENT AND  
ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

PUBN-DATE: May 15, 2001

INVENTOR- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HOSOKAWA, CHISHIO	N/A
FUNAHASHI, MASAKAZU	N/A
KAWAMURA, HISAYUKI	N/A
ARAI, HIROMASA	N/A
KOGA, HIDETOSHI	N/A
IKEDA, HIDEJI	N/A

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IDEIMITSU KOSAN CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11347848

APPL-DATE: December 7, 1999

PRIORITY-DATA: 10373921 ( December 28, 1998) , 11140103 ( May 20, 1999)  
, 11234652 ( August 20, 1999)

INT-CL (IPC): C09K011/06, H05B033/14 , H05B033/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material for organic electroluminescent(EL) elements that has high luminous efficiency, high heat resistance and long durability and the organic EL elements using the same.

SOLUTION: The objective material for organic EL elements are represented by general formula 1 [A is a substituted or unsubstituted 22-60C

arylene; X1 to X4  
are independently a substituted or unsubstituted 6-30C arylene where  
X1 and X2  
or X3 and X4 may link to each other, respectively; Y1 to Y4  
independently  
represent general formula 2; a to d are each an integer of 0-2 where  
 $a+b+c+d>0$   
in the case of A&le;26 and the number of anthracene nucleus is 1 or  
0; (In  
general formula 2, R1 to R4 are independently H, a substituted or  
unsubstituted  
1-20C alkyl, a substituted or unsubstituted 6-20C aryl, cyano, or R1  
and R2 or  
R3 and R4 bond to form a triple bond; Z is a substituted or  
unsubstituted 6-20C  
aryl; n represents 0 or 1)].

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-131541

(P2001-131541A)

(43)公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51) Int.Cl'	識別記号	F I	マーク(参考)
C 09 K 11/06	6 2 5	C 09 K 11/06	6 2 5 3 K 0 0 7
	6 2 0		6 2 0
	6 3 5		6 3 5
H 05 B 33/14		H 05 B 33/14	B
33/22		33/22	D

審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全 57 頁)

(21)出願番号 特願平11-347848

(22)出願日 平成11年12月7日(1999.12.7)

(31)優先権主張番号 特願平10-373921

(32)優先日 平成10年12月28日(1998.12.28)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平11-140103

(32)優先日 平成11年5月20日(1999.5.20)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平11-234652

(32)優先日 平成11年8月20日(1999.8.20)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 舟橋 正和

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 川村 久幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 新井 宏昌

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74)代理人 100078732

弁理士 大谷 保

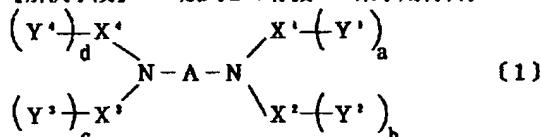
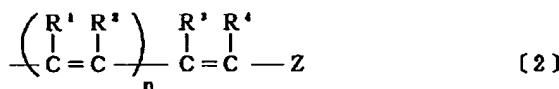
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率と耐熱性が高く、寿命が長い有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子用材料とそれを使用した有機EL素子を提供する。

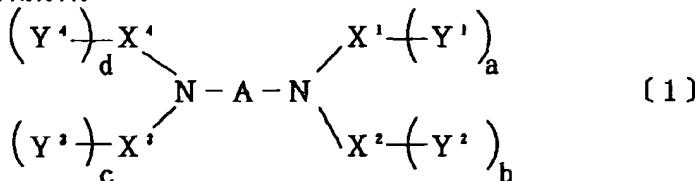
【解決手段】 一般式1の有機EL素子用材料。

【Aは置換/未置換のC22~60のアリーレン基、X<sup>1</sup>~X<sup>4</sup>は独立に置換/未置換のC6~30のアリーレン基を表し、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>とX<sup>4</sup>は互いに連結してもよい。Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>は独立に一般式2を表し、a~dは0~2の整数、ただしAのC26以下の場合a+b+c+d>0、A中のアントラセン核は1以下である。】(R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は独立に水素、置換/未置換のC1~20のアルキル基、置換/未置換のC6~20のアリール基、シアノ基又はR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が結合し

た三重結合、Zは置換/未置換のC6~20のアリール基、nは0又は1を表す。)】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

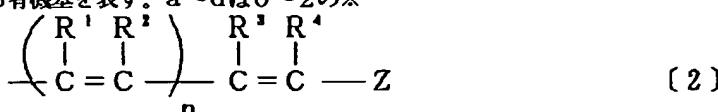


〔式中、Aは置換もしくは未置換の炭素原子数22～60のアリーレン基を表す。X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>とX<sup>4</sup>は互いに連結していくてもよい。Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の※

10※整数を表す。ただし、Aの炭素原子数26以下の場合にはa+b+c+d>0であり、A中に2以上のアントラセン核は含まない。

## 一般式〔2〕

## 【化2】

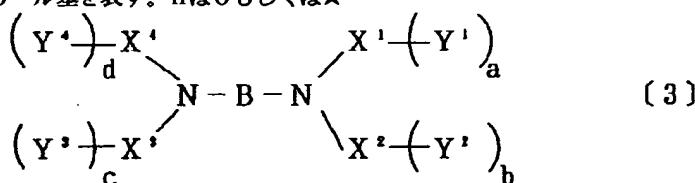


〔式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基、シアノ基を表すか、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が結合した三重結合を表す。Zは置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。nは0もしくは★

20★1を表す。〕】  
【請求項2】 下記一般式〔3〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

## 一般式〔3〕

## 【化3】

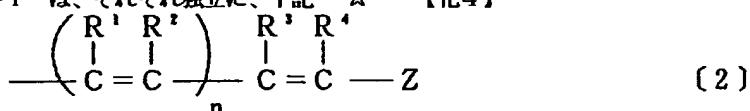


〔式中、Bは置換もしくは未置換の炭素原子数6～60のアリーレン基を表す。X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>とX<sup>4</sup>は互いに連結していくてもよい。Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の※

整数を表す。ただし、B、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>の中の少なくとも1つはクリセン核を含有する。

## 一般式〔2〕

## 【化4】



〔式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基、シアノ基を表すか、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が結合した三重結合を表す。Zは置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。nは0もしくは◆

◆1を表す。〕】

【請求項3】 一般式〔3〕が下記一般式〔4〕で示される請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

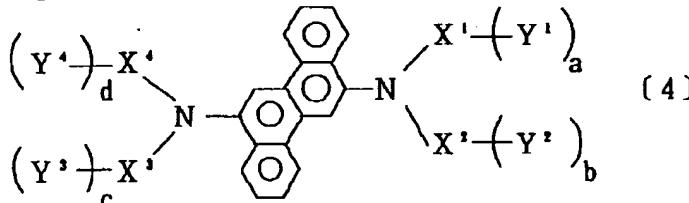
## 一般式〔4〕

## 【化5】

(3)

特開2001-131541

3



4

(4)

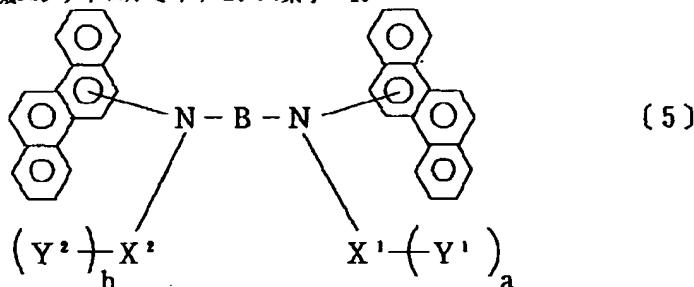
〔式中、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$  及び  $a \sim d$  は前記と同  
一である。〕

\*用材料。

【請求項4】 一般式〔3〕が下記一般式〔5〕で示さ  
れる請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子\*10

一般式〔5〕

【化6】

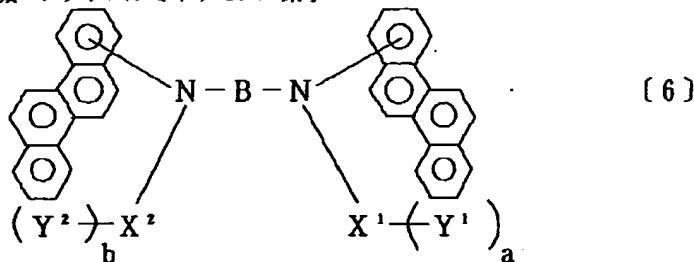


〔式中、 $B$ 、 $X^1 \sim X^2$ 、 $Y^1 \sim Y^2$  及び  $a \sim b$  は前記  
と同一である。〕

一般式〔6〕

【請求項5】 一般式〔3〕が下記一般式〔6〕で示さ  
れる請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子\*10

【化7】



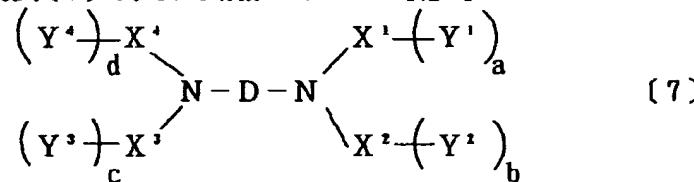
〔式中、 $B$ 、 $X^1 \sim X^2$ 、 $Y^1 \sim Y^2$  及び  $a \sim b$  は前記  
と同一である。〕

★トロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔7〕

【請求項6】 下記一般式〔7〕で示される有機エレク★

【化8】

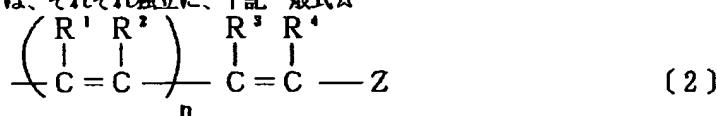


〔式中、 $D$  はテトラセン核もしくはペンタセン核を含有  
する2価の基を表す。 $X^1 \sim X^4$  は、それぞれ独立に、  
置換もしくは未置換の炭素原子数6~30のアリーレン  
基を表し、 $X^1$  と  $X^2$ 、 $X^4$  と  $X^3$  は互いに連結してい  
ても良い。 $Y^1 \sim Y^4$  は、それぞれ独立に、下記一般式☆

☆〔2〕で示される有機基を表す。 $a \sim d$  は0~2の整数  
を表す。

一般式〔2〕

【化9】



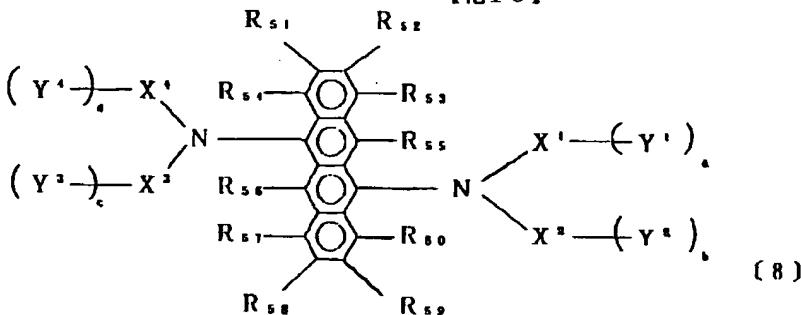
〔式中、 $R^1 \sim R^4$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキル基、

置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリール基、シアノ基を表すか、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が結合した三重結合を表す。Zは置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリール基を表す。nは0もしくは1を表す。)】

\*【請求項7】 一般式〔7〕が下記一般式〔8〕で示される請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔8〕

【化10】



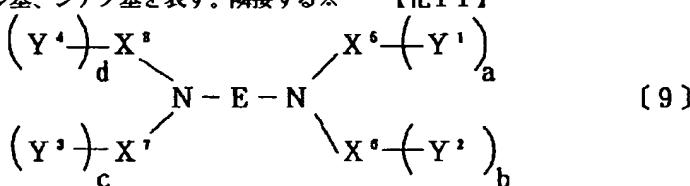
〔式中、X<sup>1</sup>~X<sup>4</sup>、Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup> 及びa~dは、それぞれ独立に、前記と同一である。R<sup>51</sup>~R<sup>60</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原

子数6~20のアリール基、シアノ基を表す。隣接する※ R<sup>51</sup>~R<sup>60</sup>は、互いに連結して飽和もしくは不飽和で置換もしくは未置換の炭素環を形成しても良い。〕

【請求項8】 下記一般式〔9〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔9〕

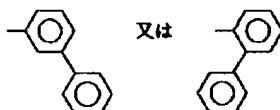
【化11】



〔式中、Eはアリール基置換もしくは未置換のアントラセン核からなる2価の基を表す。X<sup>5</sup>~X<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリーレン基を表し、X<sup>5</sup>とX<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>とX<sup>8</sup>は互いに連結してても良い。Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a~dは0~2の整数を表す。ただし、Eが未置換の

★である時は、X<sup>5</sup>~X<sup>8</sup>の少なくとも2つは置換もしくは未置換の

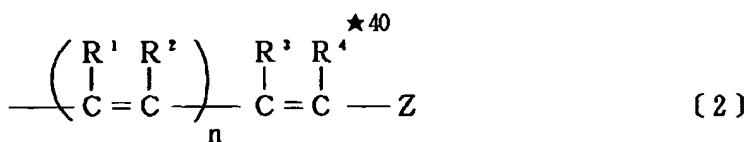
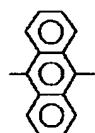
30 【化13】



を含む。

一般式〔2〕

【化14】



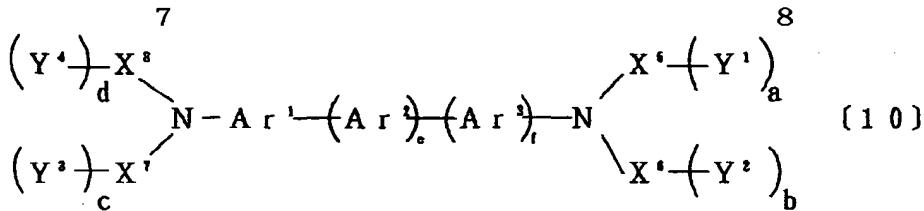
〔式中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリール基、シアノ基を表すか、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が結合した三重結合を表す。Zは置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリール基を表す。nは0もしくは☆50

☆1を表す。)〕

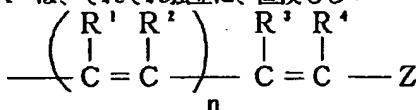
【請求項9】 下記一般式〔10〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔10〕

【化15】



〔式中、 $Ar^1$  と  $Ar^3$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のフェニレン、置換もしくは未置換の1, 3ナフタレン、置換もしくは未置換の1, 8ナフタレン、置換もしくは未置換のフルオレン又は置換もしくは未置換のビフェニルからなる2価の基を表し、 $Ar^2$  は、置換もしくは未置換のアントラセン核、置換もしくは未置換のビレン核、置換もしくは未置換のフェナントレン核、置換もしくは未置換のクリセン核、置換もしくは未置換のペンタセン核、置換もしくは未置換のナフタセン核又は置換もしくは未置換のフルオレン核からなる2価の基を表す。 $X^5$  ~  $X^8$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリーレン基を表す。



〔式中、 $R^1$  ~  $R^4$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリール基、シアノ基を表すか、 $R^1$  と  $R^2$  または  $R^3$  と  $R^4$  が結合した三重結合を表す。Zは置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリール基を表す。nは0もしくは1を表す。〕

【請求項10】 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料であることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項11】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が請求項1~9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、請求項1~9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を正孔注入材料、正孔輸送材料及びドーピング材料の中から選ばれる少なくとも一種類の材料として含有する層を、該電極間に形成してなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項13】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項1~9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料

\*くは未置換の炭素原子数6~20のアリーレン基を表し、 $X^5$  と  $X^6$ 、 $X^7$  と  $X^8$  は互いに連結していても良い。 $Y^1$  ~  $Y^4$  は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a~dは0~2の整数を表し、 $a+b+c+d \leq 2$ である。eは0もしくは1、fは1もしくは2を表す。ただし、 $Ar^2$  がアントラセン核の場合は、a=b=c=dで、かつ $Ar^1$  と  $Ar^3$  が共にp-フェニレン基の場合を除く。

一般式〔2〕

【化16】

(2)

※素子用材料を0.1~20重量%含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項14】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔注入材料、正孔輸送材料又はドーピング材料の中から選ばれる少なくとも一種類の材料に、請求項1~9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を、それぞれ独立に0.1~20重量%含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項15】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層がスチルベン誘導体及び請求項1~9のいずれかに記載の素子用材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項16】 芳香族三級アミン誘導体および/またはフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなることを特徴とする請求項11~15のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

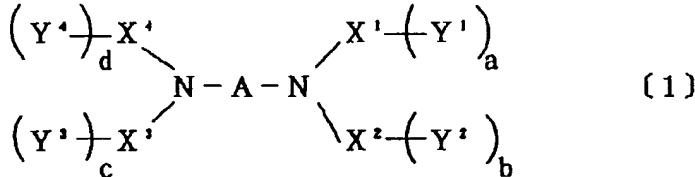
【発明の詳細な説明】

【0001】

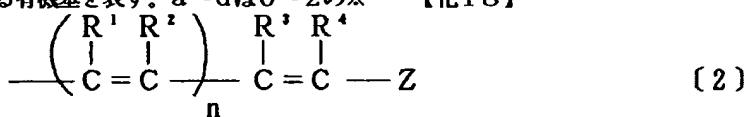
【発明の属する技術分野】 本発明は壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、発光効率が高く、耐熱性が高く、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、固体発光型の安価な大面积フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。従来の有機EL素子は、無機発光ダイオードに比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。最近の有機EL素子は徐々に改良されているものの、未だ充分な発光効率、耐熱性、寿命を有していないかった。例えば、特開平8-12600号公報にはEL素子に使用できるフェニルアントラセン誘導体が開示されているが、この化合物を利用した有機EL素子は発光効率が2~4cd/A程度しかなく、より高い効率が求められていた。また、特開平8-199162号公報には、発光層にアミンまたはジアミン誘導体からなる蛍光性ドーパントを含有するEL素子が開示されている。しかしながら、このEL素子は発光効率が4~6cd/Aであるものの、寿命が初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で700時間しかなく、より長寿命が求められていた。さらに、特開平9-268284号公報にはフェニルアントラセン基を有す\*



〔式中、Aは置換もしくは未置換の炭素原子数22~60のアリーレン基を表す。X<sup>1</sup>~X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6~30のアリーレン基を表す。Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a~dは0~2の※



〔式中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリール基、シアノ基を表すか、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が結合した三重結合を表す。Zは置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリール基を表す。nは0もしくは★

\*るEL素子用材料が開示されているが、高温で長時間使用すると発光輝度の低下が大きく耐熱性が不充分であった。これらの素子は、橙色~赤色の発光をせず、赤色発光はEL素子のフルカラー化に不可欠であるため橙色~赤色の発光する素子が望まれていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、発光効率が高く、寿命が長いのみならず、耐熱性も高い有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式〔1〕で示される化合物を利用することによりその目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0005】すなわち、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料（以下、有機EL素子用材料）は、下記一般式〔1〕で示される化合物である。

## 一般式〔1〕

## 【化17】

※整数を表す。ただし、Aの炭素原子数26以下の場合にはa+b+c+d>0であり、A中に2以上のアントラセン核は含まれない。

## 一般式〔2〕

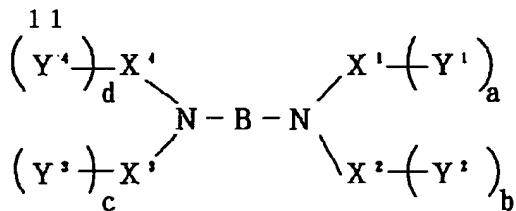
## 【化18】

## ★1を表す。〕〕

【0006】本発明の有機EL素子用材料は、下記一般式〔3〕で示される化合物であってもよい。

## 一般式〔3〕

## 【化19】



(3)

12

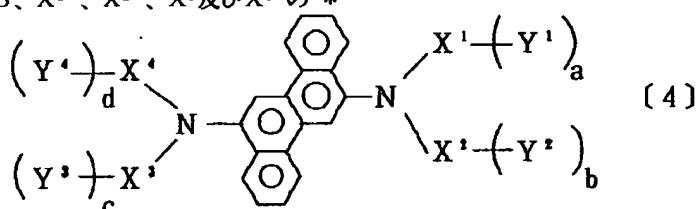
〔式中、Bは置換もしくは未置換の炭素原子数6～60のアリーレン基を表す。X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表す。Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表す。ただし、B、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>の\*

\*中の少なくとも1つはクリセン核を含有する。〕

【0007】上記一般式〔3〕は、下記一般式〔4〕、〔5〕又は〔6〕であることが好ましい。

10 一般式〔4〕

【化20】



(4)

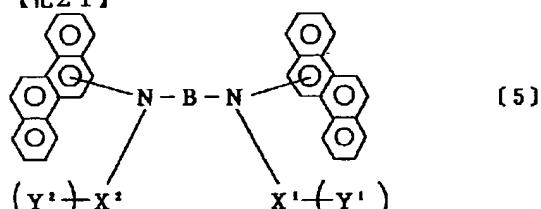
〔式中、X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>、Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>及びa～dは、それぞれ独立に、上記一般式〔3〕と同一である。〕

※〔式中、B、X<sup>1</sup>～X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>～Y<sup>2</sup>及びa～bは、それぞれ独立に、上記一般式〔3〕と同一である。〕

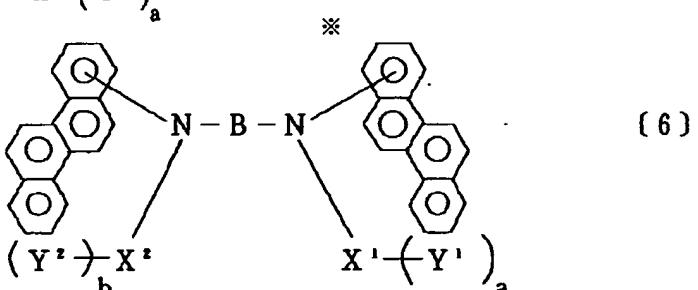
【0008】一般式〔5〕

20 【0009】一般式〔6〕

【化21】



(5)



(6)

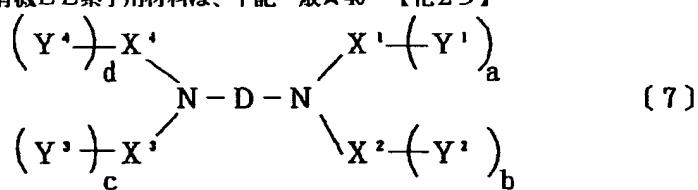
〔式中、B、X<sup>1</sup>～X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>～Y<sup>2</sup>及びa～bは、それぞれ独立に、上記一般式〔3〕と同一である。〕

★式〔7〕で示される化合物であってもよい。

一般式〔7〕

【0010】本発明の有機EL素子用材料は、下記一般式〔7〕

【化23】



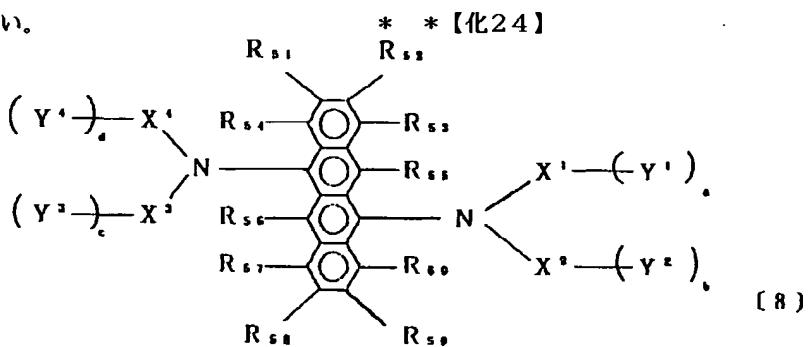
(7)

〔式中、Dはテトラセン核もしくはペンタセン核を含有する2価の基を表す。X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>とX<sup>4</sup>は互いに連結している。〕

★てもよい。Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表す。〕

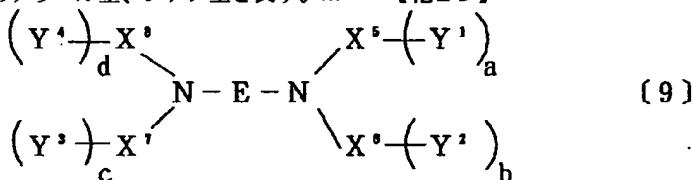
50 【0011】上記一般式〔7〕は、下記一般式〔8〕で

あることが好ましい。



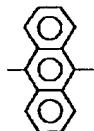
一般式(8)

〔式中、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$  及び  $a \sim d$  は、それぞれ独立に、上記一般式〔7〕と同一である。 $R^{51} \sim R^{60}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1~20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6~20 のアリール基、シアノ基を表す。〕



〔式中、Eはアリール基置換もしくは未置換のアントラゼン核からなる2価の基を表す。 $X^5 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表し、 $X^5$ と $X^6$ 、 $X^7$ と $X^8$ は互いに連結していても良い。 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表す。ただし、Eが未置換の

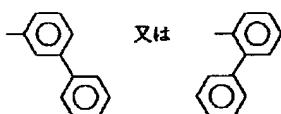
【化26】



30

★である時は、 $X^5 \sim X^8$  の少なくとも2つは置換もしくは未置換の  
【化27】

〔花27〕

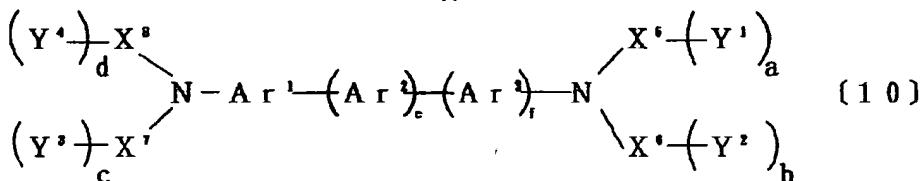


を含む。】

【0013】本発明の有機EL素子用材料は、下記一般式[9]で示される化合物であってもよい。

一般式 [10]

〔化28〕



〔式中、 $A r^1$  と  $A r^3$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のフェニレン、置換もしくは未置換の1, 3ナフタレン、置換もしくは未置換の1, 8ナフタレン、置換もしくは未置換のフルオレン又は置換もしくは未置換のビフェニルからなる2価の基を表し、 $A r^2$  は、置換もしくは未置換のアントラセン核、置換もしくは未置換のビレン核、置換もしくは未置換のフェナントレン核、置換もしくは未置換のクリセン核、置換もしくは未

☆置換のベンタセン核、置換もしくは未置換のナフタセン核又は置換もしくは未置換のフルオレン核からなる2価の基を表す。X<sup>5</sup>～X<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表し、X<sup>5</sup>とX<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>とX<sup>8</sup>は互いに連結していても良い。Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表し、a+b+c+d≤2である。eは0もしくは1、f

は1もしくは2を表す。ただし、Ar<sup>2</sup>がアントラセン核の場合は、a=b=c=dで、かつAr<sup>1</sup>とAr<sup>3</sup>が共にp-フェニレン基の場合を除く。】

【0014】上記一般式〔1〕、〔3〕～〔10〕で示される有機EL素子用材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料としても使用できる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子）は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記一般式〔1〕、〔3〕～〔10〕で示される有機EL素子用材料を含有する層である。上記有機EL素子は、上記一般式〔1〕、〔3〕～〔10〕で示される有機EL素子用材料を正孔注入材料、正孔輸送材料及びドーピング材料の中から選ばれる少なくとも一種類の材料として含有する層を、該電極間に形成していることが好ましい。上記有機EL素子は、上記一般式〔1〕、〔3〕～〔10〕で示される有機EL素子用材料を発光層に0.1～20重量%含有することが好ましい。上記有機EL素子は、正孔注入材料、正孔輸送材料及びドーピング材料の中から選ばれる少なくとも一種類の材料に、上記一般式〔1〕、〔3〕～〔10〕で示される有機EL素子用材料を、それぞれ独立に0.1～20重量%含有することが好ましい。上記発光層は、スチルベン誘導体及び上記一般式〔1〕、〔3〕～〔10〕で示される有機EL素子用材料を含有する層であることが好ましい。上記有機EL素子は、芳香族三級アミン誘導体および/またはフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成していくてもよい。

## 【0015】

【発明の実施の形態】本発明における一般式〔1〕で示される化合物のAは、置換もしくは未置換の炭素原子数22～60のアリーレン基を表し、具体例としてビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビレン、フルオレン、チオフェン、コロネン、フルオランテンなどから形成されるか又はこれらを互いに複数連結し形成される2価の基などが挙げられる。また一般式〔1〕で示される化合物のX<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、具体例としてフェニレン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビレン、フルオレン、チオフェン、コロネン、クリセン骨格を含有する1価又は2価の基が挙げられる。また、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>とX<sup>4</sup>は互いに連結していくてもよい。X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>に置換する基としては、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数6～20のアリール基を示すが、置換基としてアリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基及びアリールケトン基等は除外する。これらの除外する置換基を

10

20

30

40

50

含有する化合物は、蒸着の際に熱分解し易く、発光素子の寿命も劣るからである。一般式〔1〕において、a～dは0～2の整数を表す。ただし、Aの炭素原子数26以下の場合にはa+b+c+d>0であり、A中に2以上のアントラセン核は含まれない。

【0016】本発明における一般式〔2〕で示される有機基のR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基もしくはシアノ基を表す。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>の具体例は、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、α-フェノキシベンジル基、α, α-ジメチルベンジル基、α, α-メチルフェニルベンジル基、α, α-ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、α-ベンジルオキシベンジル基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ビレニル基等が挙げられる。

【0017】本発明における一般式〔2〕で示される有機基のZは、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。Zの具体例は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ビレニル基、チオフェン基等のアリール基であり、上記アリール基は置換基を有していても良い。置換基の具体例は、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>で記述したアルキル基およびアリール基に加えて、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、水酸基、カルボン酸基、エーテル基、エステル基等がある。一般式〔2〕のnは0もしくは1を表す。このように、本発明における一般式〔1〕で示される化合物は、中心にジアミン構造を有し末端にスチリルアミン構造を有することにより、イオン化エネルギーが5.6 eV以下となり正孔が注入しやすく、正孔移動度が10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>/V・s以上となり、正孔注入材料、正孔輸送材料として優れている。また、中心に有するポリフェニル構造により電子親和力が2.5 eV以上となり、電子が注入しやすい。さらに、上記A構造の炭素原子数が22以上であるため、容易に非晶質の薄膜を形成でき、ガラス転移温度が100°C以上となり耐熱性に優れる。A構造中に2以上のアントラセン核を含むと、化合物〔1〕が熱分解してしまう可能性がある。尚、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>とX<sup>4</sup>が単結合又は炭素環結合などで連結した化合物は、ガラス転移温度が向

上し耐熱性が優れる。

【0018】本発明における一般式〔3〕～〔6〕で示される化合物のBは、置換もしくは未置換の炭素原子数6～60のアリーレン基を表し、具体例としてビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビレン、フルオレン、チオフェン、コロネン、フルオランテンなどから形成されるか又はこれらを互いに複数連結し形成される2価の基などが挙げられる。また、X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>、Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>及びa～dは、上記一般式〔1〕と同様である。ただし、B、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>又はX<sup>4</sup>のいずれか1つはクリセン核を含有する。

【0019】このように、本発明における一般式〔3〕～〔6〕で示される化合物は、中心にジアミン構造を有し末端にスチリルアミン構造を有することにより、イオン化エネルギーが5.6eV以下となり正孔が注入しやすく、正孔移動度が10<sup>-4</sup>m<sup>2</sup>/V·s以上となり、正孔注入材料、正孔輸送材料として優れている。また、B、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>又はX<sup>4</sup>のいずれか1つに含まれるクリセン核により、耐久性、耐熱性が向上する。これにより、長時間の駆動が可能で、さらに高温下で保存又は駆動できる有機EL素子が得られる。さらに、一般式〔3〕～〔6〕の化合物をドーピング材料として使用すると、有機EL素子の寿命が伸び、発光層の材料として使用すると、発光効率が向上する。

【0020】本発明における一般式〔7〕で示される化合物のDは、置換もしくは未置換のテトラセン核もしくはペンタセン核を含有する2価の基を表し、具体例としてビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン及びチオフェンの中から選ばれる少なくとも一種類とテトラセン核もしくはペンタセン核を複数連結し形成される2価の基などが挙げられる。また、X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>、Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>及びa～dは、上記一般式〔1〕と同様である。ただし、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>、X<sup>4</sup>とX<sup>3</sup>は互いに連結していてもよい。

【0021】本発明における一般式〔8〕で示される化合物のX<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>、Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>及びa～dは、それぞれ独立に、上記一般式〔1〕と同様である。R<sup>51</sup>～R<sup>60</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基、シアノ基を表す。隣接するR<sup>51</sup>～R<sup>60</sup>は、互いに連結して飽和もしくは不飽和で置換もしくは未置換の炭素環を形成してもよい。一般式〔7〕又は〔8〕における上記置換に用いる基としては、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数6～20のアリール基を示すが、置換基としてアリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基及びアリールケトン基等は除外する。これらの置換基を含有する化合物は、蒸着の際に熱分解し易く、発光

10

20

30

40

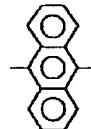
50

素子の寿命も劣るからである。

【0022】このように、本発明における一般式〔7〕で示される化合物は、テトラセンもしくはペンタセン構造を有することにより、橙色～赤色領域に強い蛍光性を有する。また、ジアミン構造を有することにより正孔が注入されやすく、発光層中にこの化合物を含有すると、正孔が捕捉されやすく、電子と正孔が再結合しやすい。このため、高効率の黄色、橙色又は赤色の発光素子が得られる。特に、一般式〔7〕で示される化合物は、ドーピング材料として用いたときに発光素子が長寿命であり、従来にない安定性が得られる。

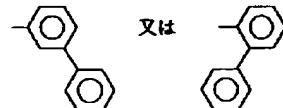
【0023】本発明における一般式〔9〕で示される化合物のEは、アリール基置換もしくは未置換のアントラセン核からなる2価の基を表す。X<sup>5</sup>～X<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表し、具体例としてフェニレン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、チオフェン骨格を含有する1価又は2価の基が挙げられる。また、X<sup>5</sup>とX<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>とX<sup>8</sup>は互いに連結していても良い。Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>及びa～dは、上記一般式〔1〕と同様である。ただし、Eが未置換の

【化29】



である時は、X<sup>5</sup>～X<sup>8</sup>の少なくとも2つは置換もしくは未置換の

【化30】



を含む。

【0024】このように、本発明における一般式〔9〕で示される化合物は、ジアミン構造を有することによりイオン化エネルギーが5.6eV以下となり正孔が注入しやすく、正孔移動度が10<sup>-4</sup>m<sup>2</sup>/V·s以上となり、正孔注入材料、正孔輸送材料として優れている。また、中心に置換もしくは未置換のアントラセン核を有することにより、電子が注入がしやすい。さらに、中心のアントラセン核Eが未置換である場合には、ガラス転移温度が100°C以下と低くなるので、上記したように少なくとも2つのアリール基置換、好ましくは2～4置換を行うことによりガラス転移温度が向上する。また、このような特定のビフェニル構造は、一般式〔9〕で示される化合物の可溶度を上げ、精製を容易にする。上記構造以外のパラ位にフェニル基がある場合には精製が困難で不

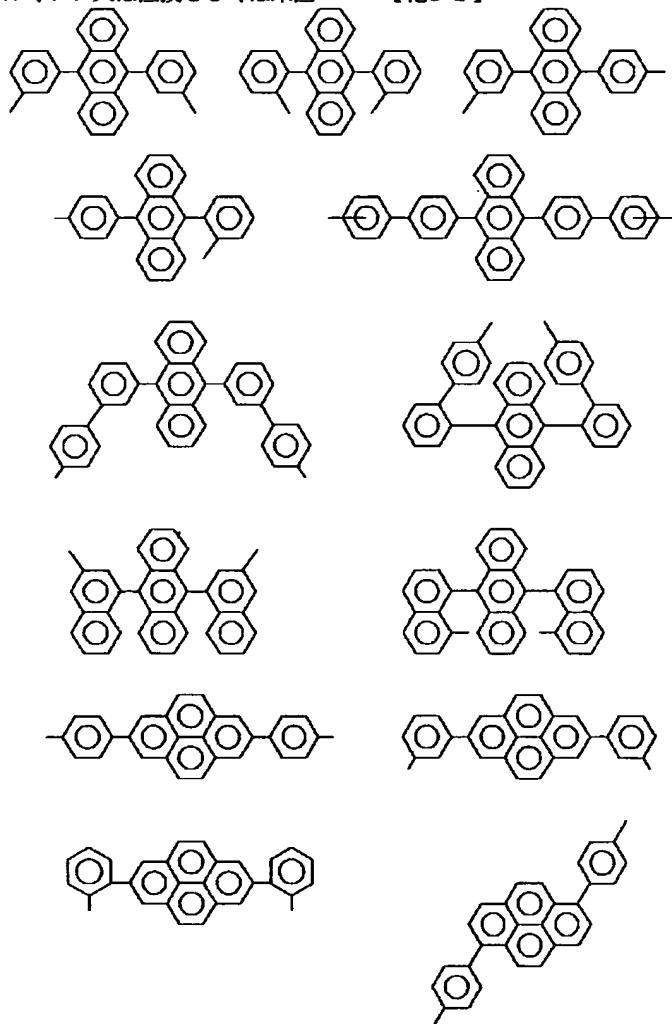
純物が増加し、得られる有機EL素子の特性が悪化する。また、このようなアリール基置換により、分子同士の会合対形成が抑制され、蛍光量子効率が向上し、有機EL素子の発光効率が向上する。

【0025】本発明における一般式〔10〕で示される化合物の $Ar^1$ と $Ar^3$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のフェニレン、置換もしくは未置換の1,3ナフタレン、置換もしくは未置換の1,8ナフタレン、置換もしくは未置換のフルオレン又は置換もしくは未置\*

\*換のビフェニルからなる2価の基を表し、 $Ar^2$ は、置換もしくは未置換のアントラセン核、置換もしくは未置換のビレン核、置換もしくは未置換のフェナントレン核、置換もしくは未置換のクリセン核、置換もしくは未置換のペンタセン核、置換もしくは未置換のナフタセン核又は置換もしくは未置換のフルオレン核からなる2価の基を表す。具体例として、

【0026】

【化31】

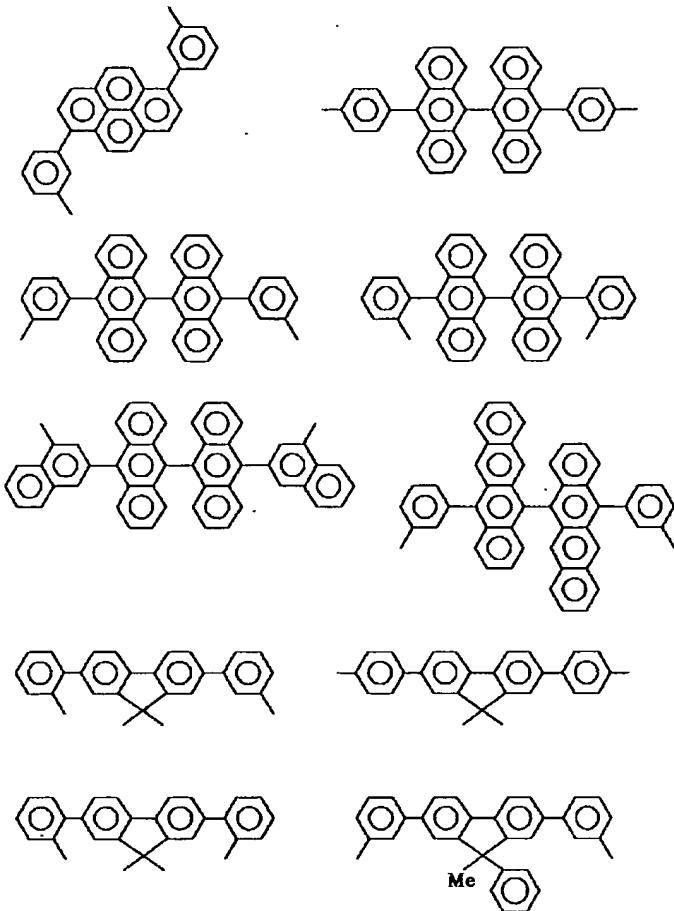


【0027】

※※【化32】

21

22



が挙げられる。

【0028】また、 $X^5 \sim X^8$  及び  $Y^1 \sim Y^4$  は、それ  
ぞれ独立に、上記一般式〔9〕と同様である。a～dは  
0～2の整数を表し、 $a+b+c+d \leq 2$ である。eは  
0もしくは1、fは1もしくは2を表す。ただし、 $Ar^2$   
がアントラセン核の場合は、 $a=b=c=d$ で、かつ

$Ar^1$  と  $Ar^3$  が共にp-フェニレン基の場合を除く。

【0029】このように、本発明における一般式〔1  
0〕で示される化合物は、ジアミン構造を有することに  
よりイオン化エネルギーが5.6 eV以下となり正孔が  
注入しやすく、正孔移動度が $10^{-4} m^2/V \cdot s$ 以上とな  
り、正孔注入材料、正孔輸送材料、特に発光材料として  
優れている。また、中心に締合環を含むポリフェニル構  
造により、電子が注入がしやすい。また、ポリフェニル  
構造とジアミン構造を併せ持つことにより、非晶質の安  
定な薄膜が形成でき、ガラス転移温度が100°C以上で\*

\*あり耐熱性に優れる。さらに、一般式〔2〕の構造を2  
つ以上含む場合には、薄膜形成の際に蒸着により熱分解  
するため、 $a+b+c+d \leq 2$ とする必要がある。 $Ar^2$   
がアントラセン核の場合は、 $Ar^1$  と  $Ar^3$  を上記の  
ような特定構造とすることにより、化合物の熱分解や蒸  
着時の酸化が避けられる。

【0030】以下に、本発明の一般式〔1〕の化合物の  
代表例(1)～(28)、一般式〔3〕～〔6〕の化合  
物の代表例(29)～(56)、一般式〔7〕の化合  
物の代表例(57)～(74)、一般式〔8〕の化合  
物の代表例(75)～(86)、一般式〔9〕の化合  
物の代表例(87)～(104)、一般式〔10〕の化合  
物の代表例(105)～(126)を例示するが、本発明は  
この代表例に限定されるものではない。

【0031】

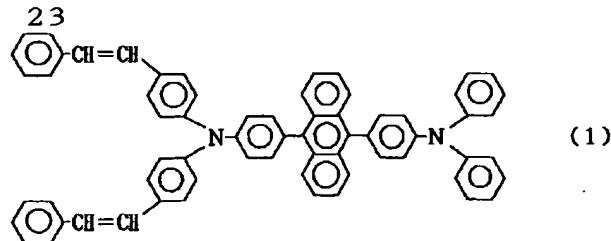
【化33】

(13)

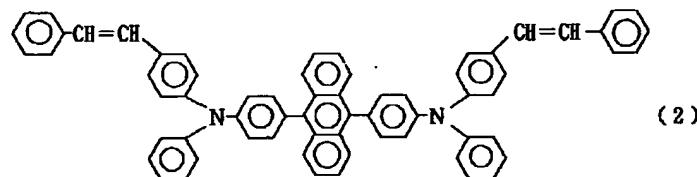
特開2001-131541

24

23

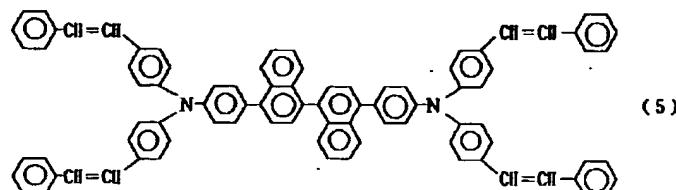
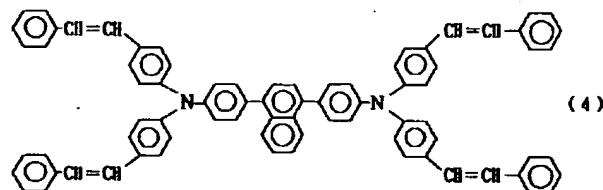
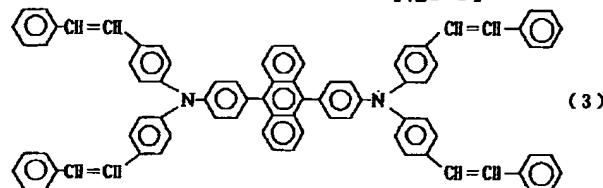


23



【0032】

\* \* 【化34】

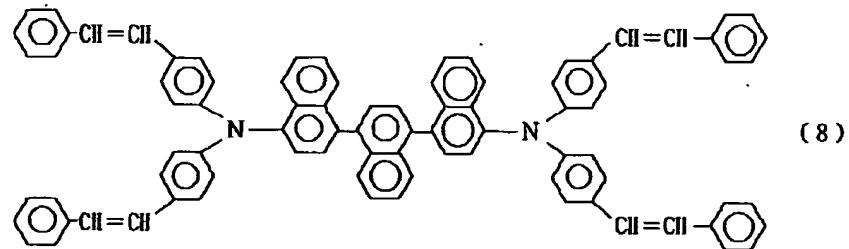
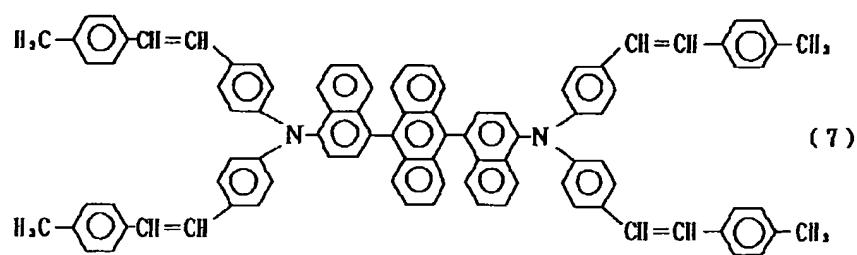
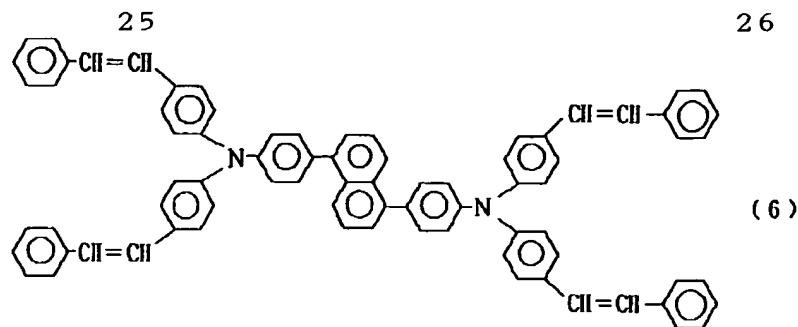


【0033】

\* \* 【化35】

(14)

特開2001-131541



【0034】

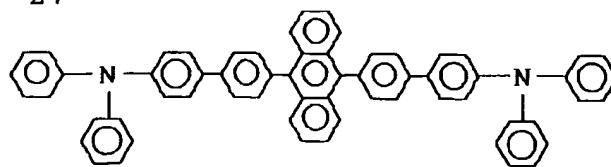
\* \* 【化36】

(15)

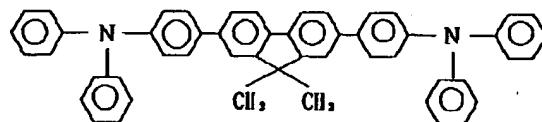
27

特開2001-131541

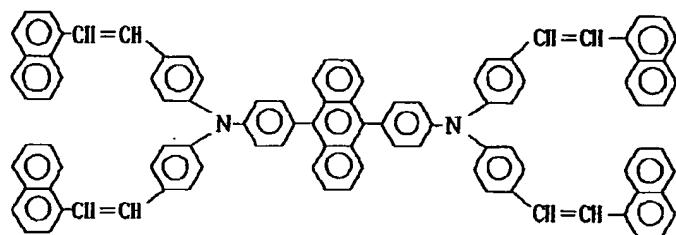
28



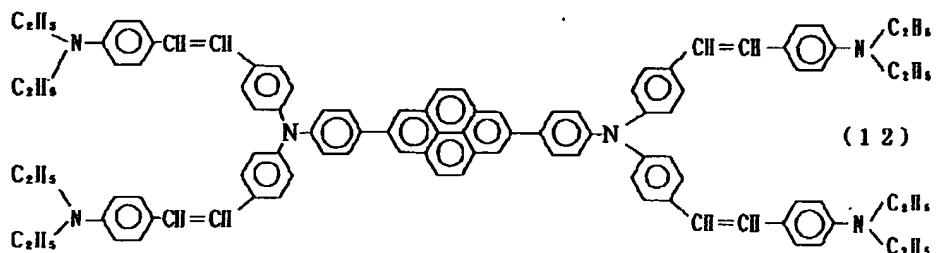
(9)



(10)



(11)



(12)

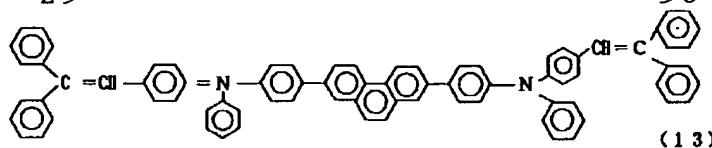
【0035】

\* \* 【化37】

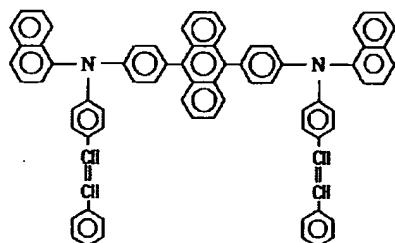
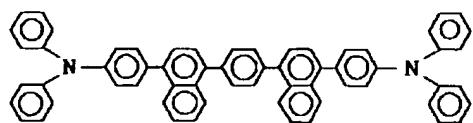
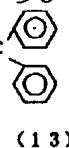
(16)

特開2001-131541

29

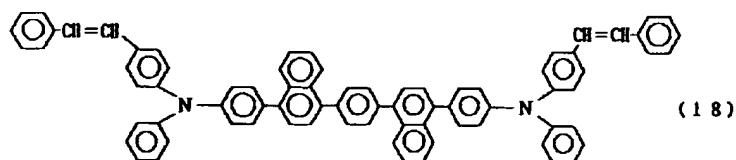
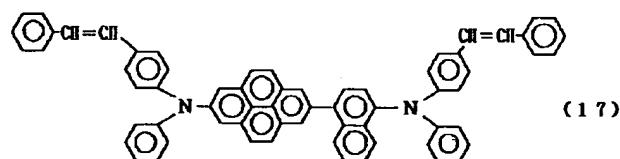
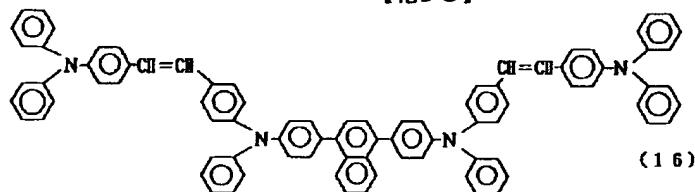


30



【0036】

\* \* 【化38】



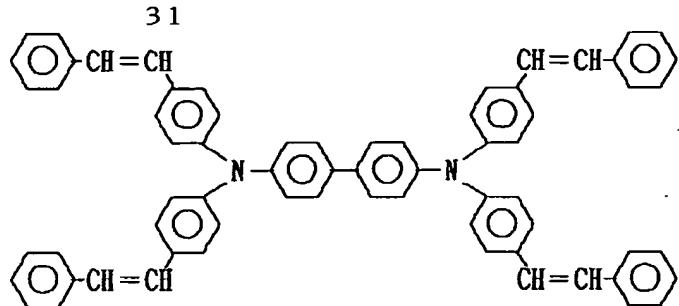
【0037】

\* \* 【化39】

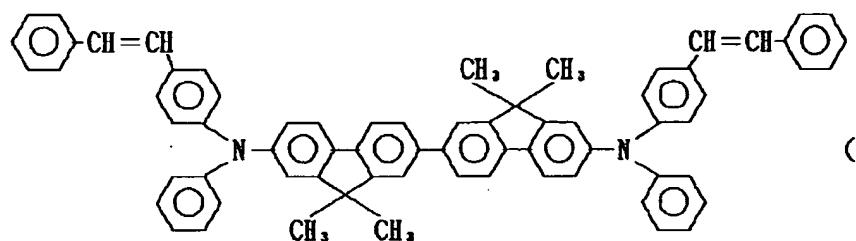
(17)

特開2001-131541

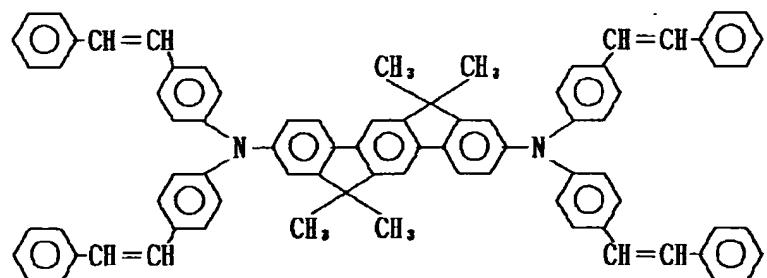
32



(19)



(20)



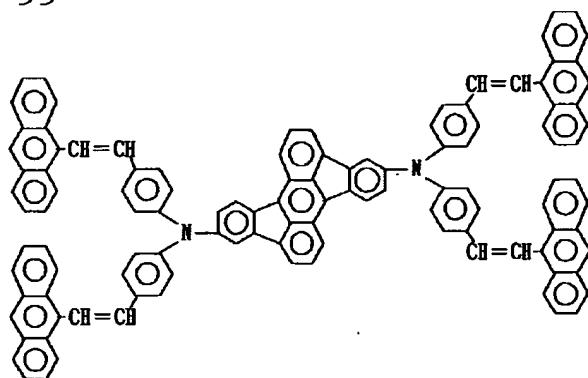
(2 1)

[0038]

\* \* 【化40】

(18)

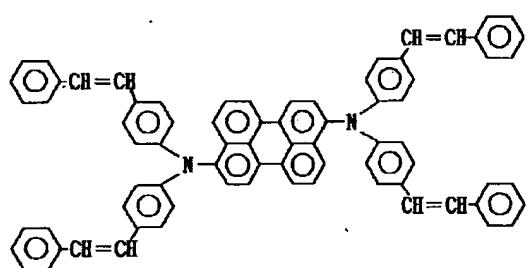
33



特開2001-131541

34

(22)



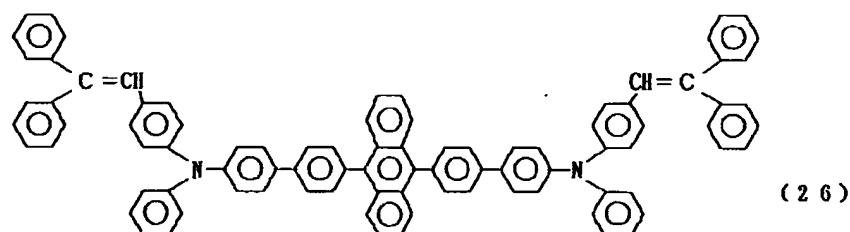
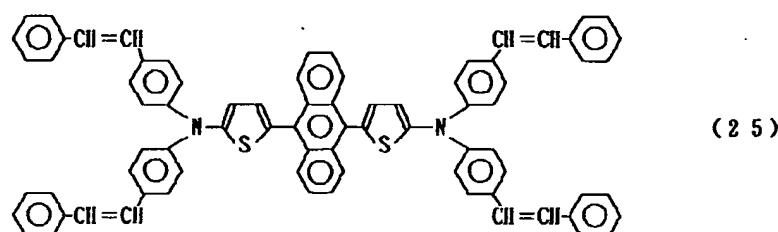
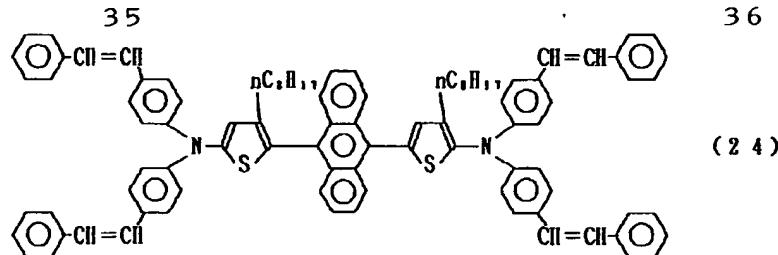
(23)

【0039】

\* \* 【化41】

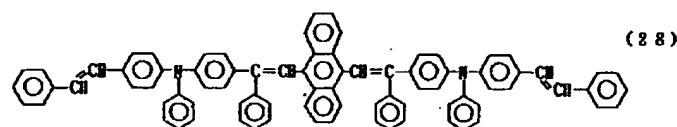
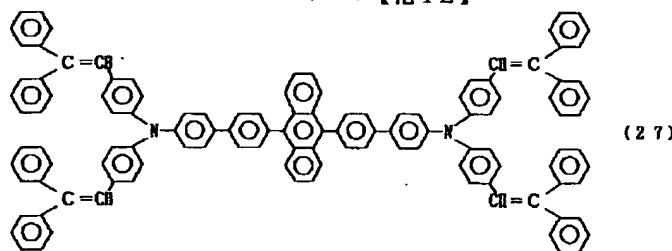
(19)

特開2001-131541



【0040】

\* \* 【化42】



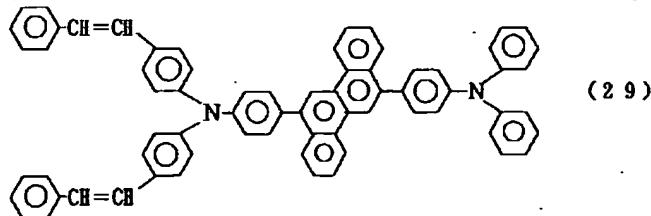
【0041】

\* \* 【化43】

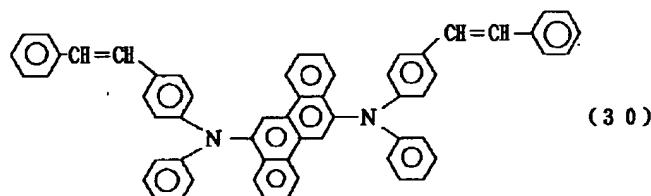
(20)

特開2001-131541

37

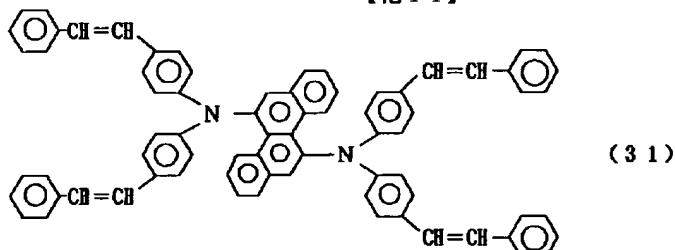


(29)

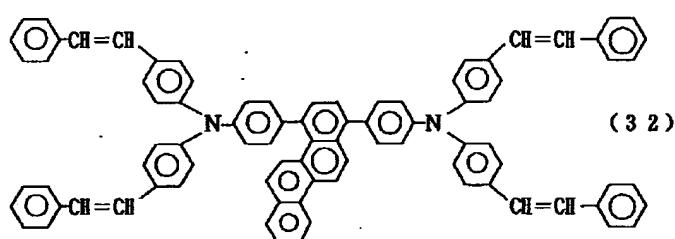


【0042】

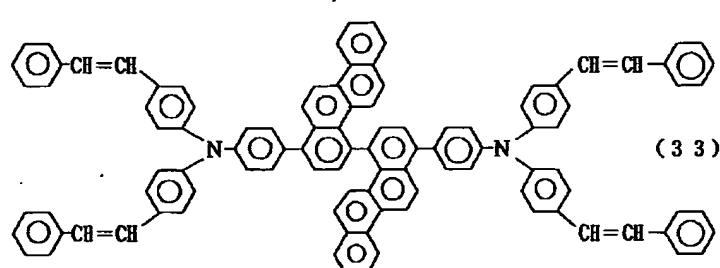
\* \* 【化44】



(32)



(33)



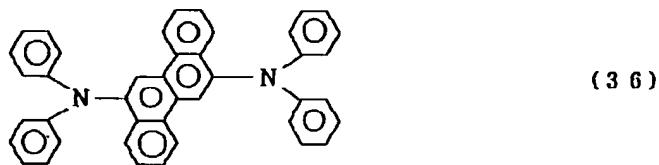
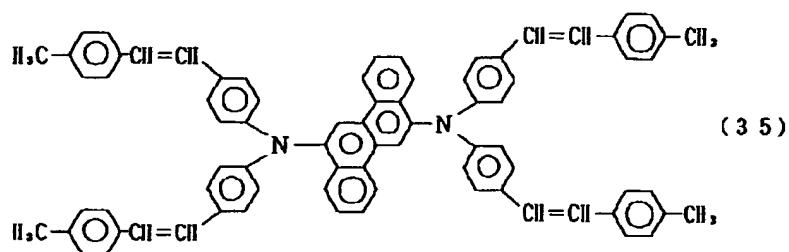
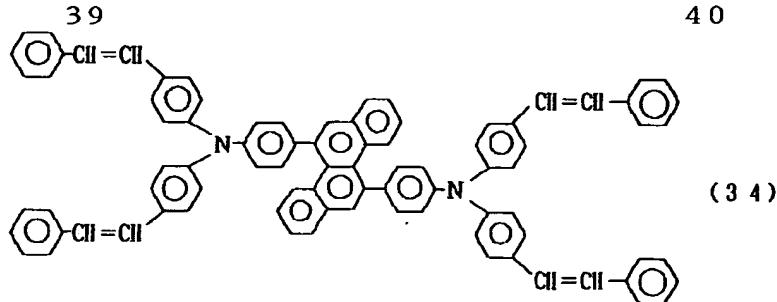
【0043】

\* \* 【化45】

(21)

特開2001-131541

40

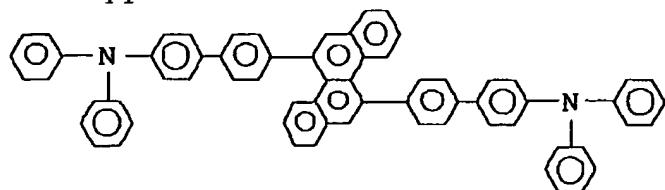


【0044】

\* \* 【化46】

(22)

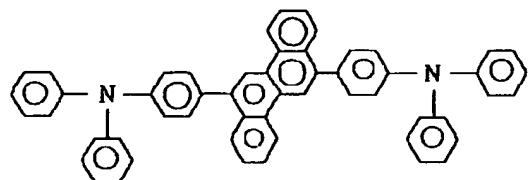
41



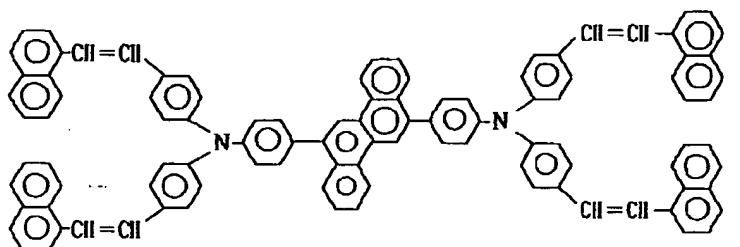
特開2001-131541

42

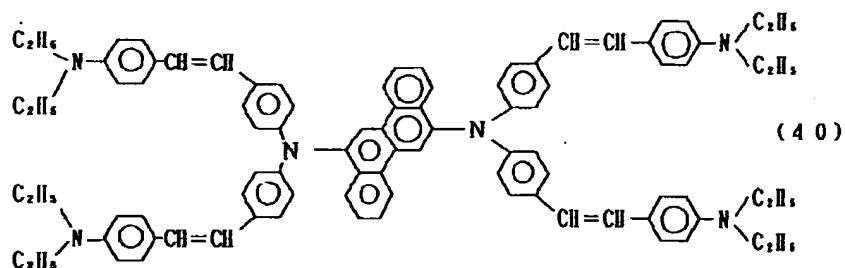
(37)



(38)



(39)



(40)

【0045】

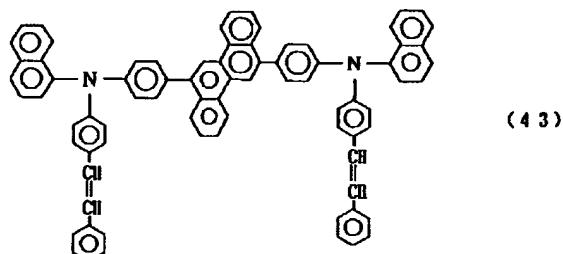
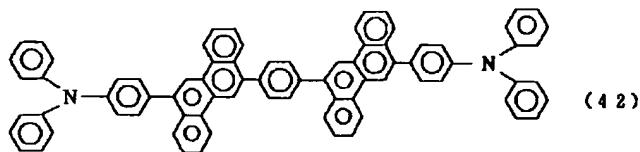
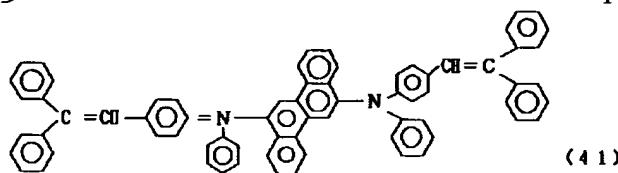
\* \* 【化47】

(23)

43

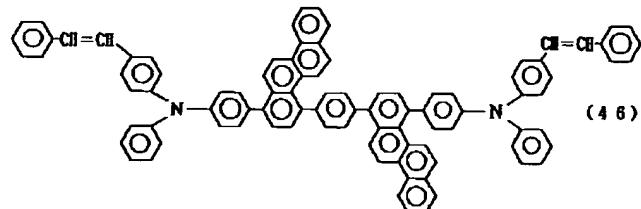
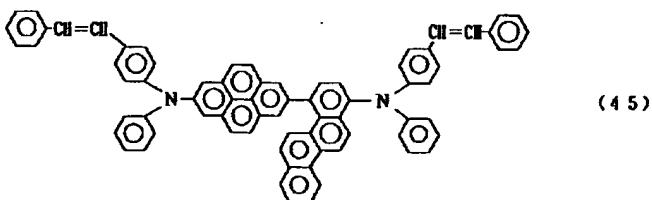
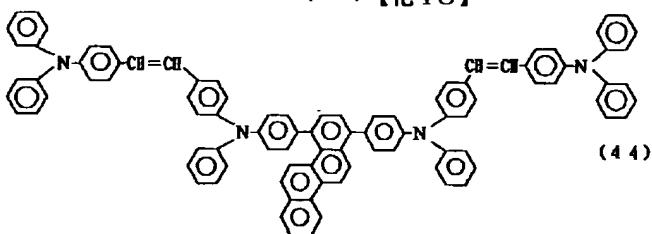
特開2001-131541

44



【0046】

\* \* 【化48】

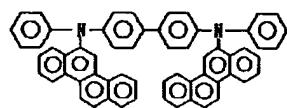


【0047】

\* \* 【化49】

(24)

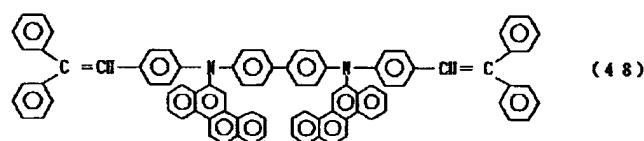
45



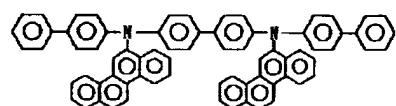
特開2001-131541

46

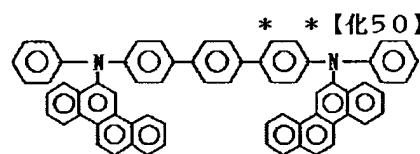
(47)



【0048】

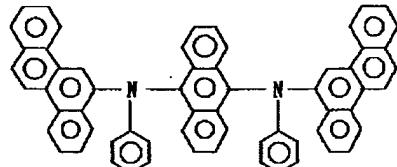


(49)



(50)

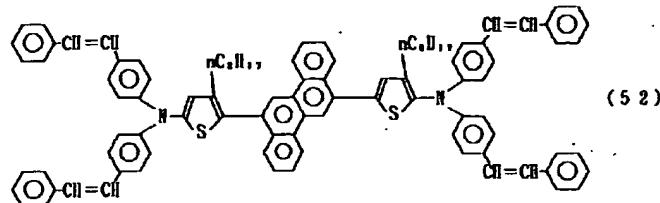
【0049】



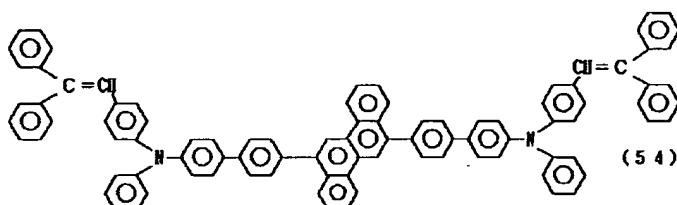
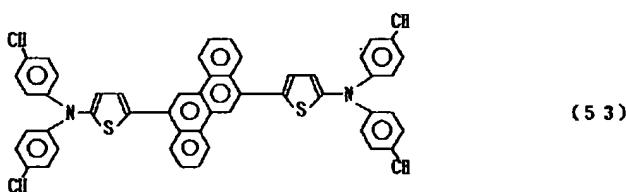
(51)

※ ※【化51】

47

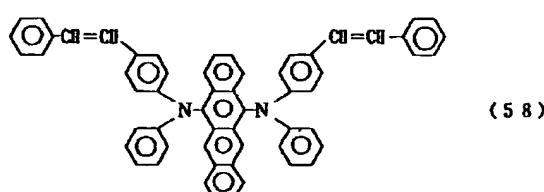
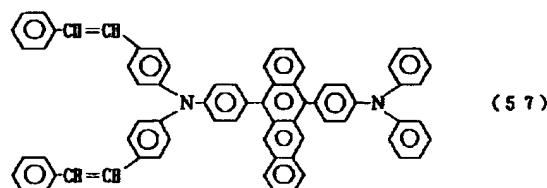
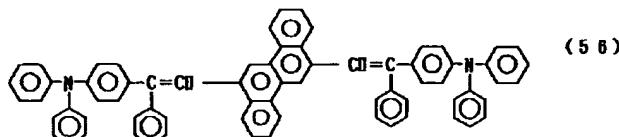
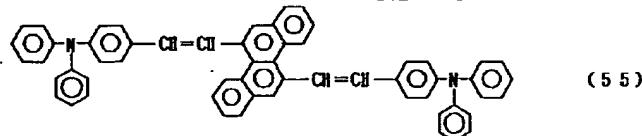


48



【0050】

\* \* 【化52】



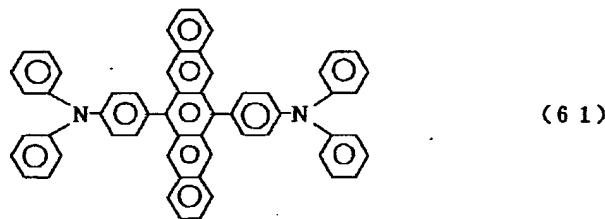
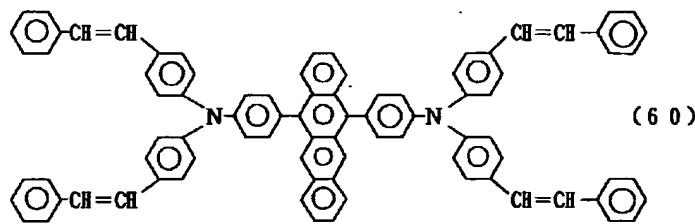
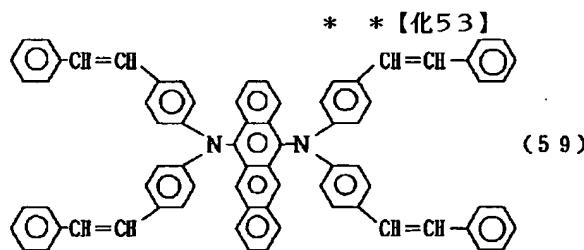
(26)

特開2001-131541

49

50

【0051】

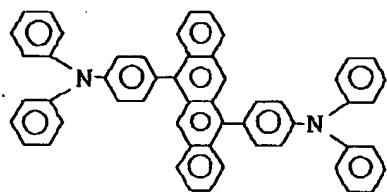


【0052】

※30※【化54】

(27)

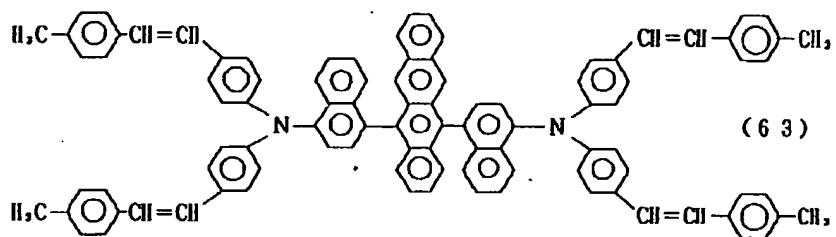
51



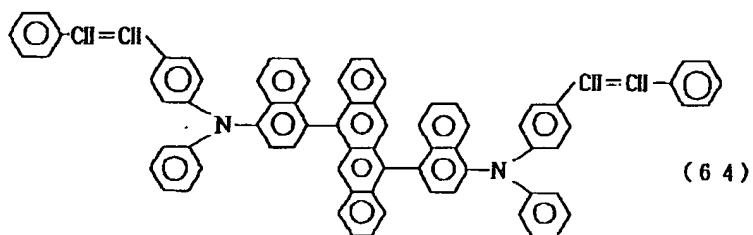
特開2001-131541

52

(62)



(63)



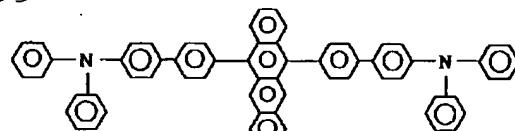
(64)

【0053】

\* \* 【化55】

(28)

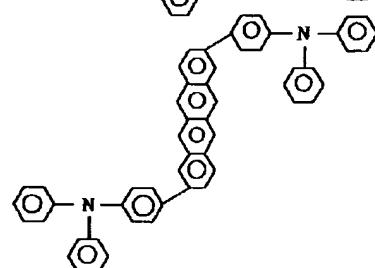
53



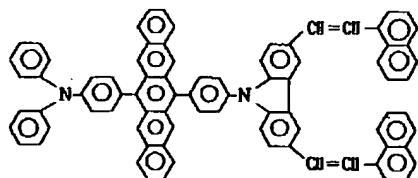
特開2001-131541

54

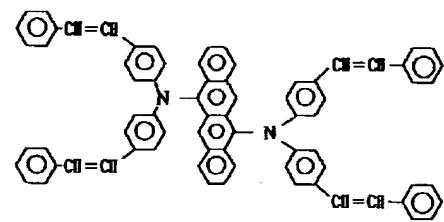
(65)



(66)



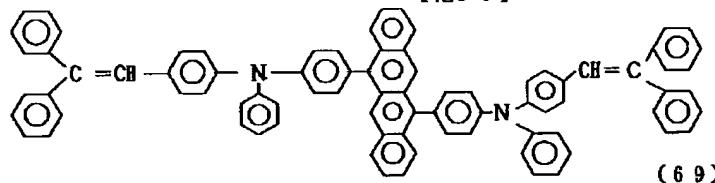
(67)



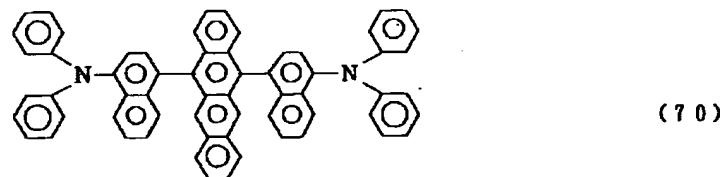
(68)

【0054】

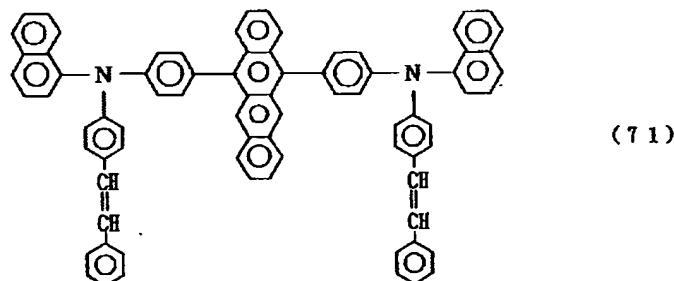
\* \* 【化56】



(69)



(70)



(71)

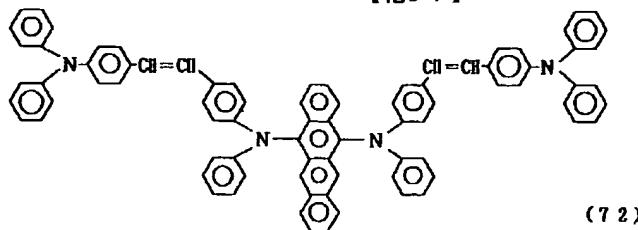
(29)

特開2001-131541

55

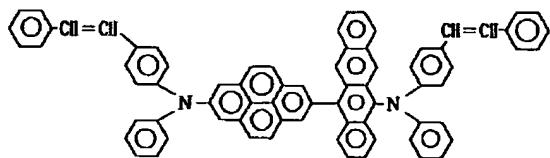
【0055】

\* \* 【化57】

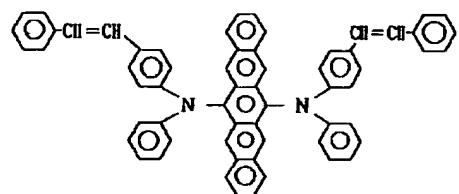


(72)

56



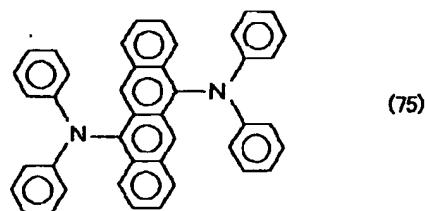
(73)



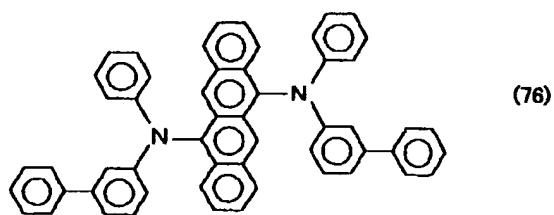
(74)

【0056】

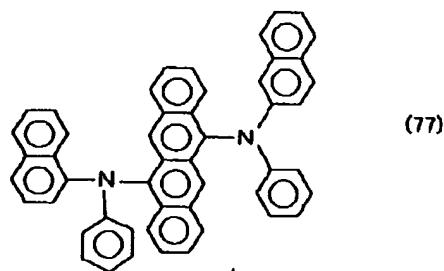
\* \* 【化58】



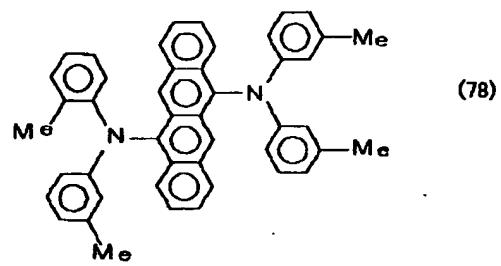
(75)



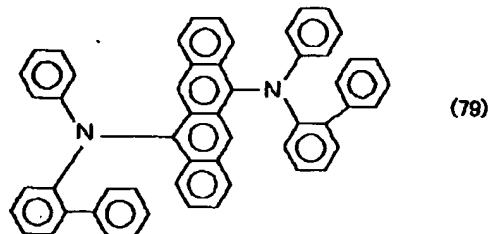
(76)



(77)

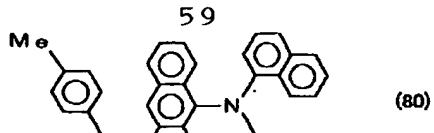


(78)

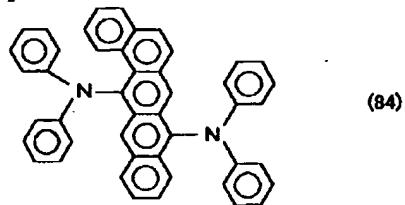


(79)

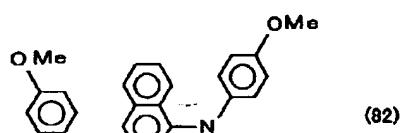
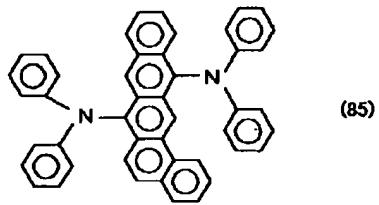
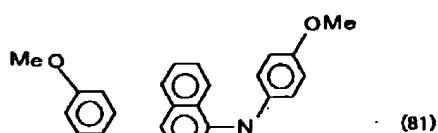
【0057】  
【化59】



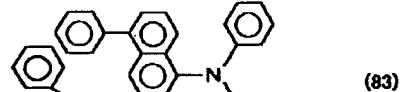
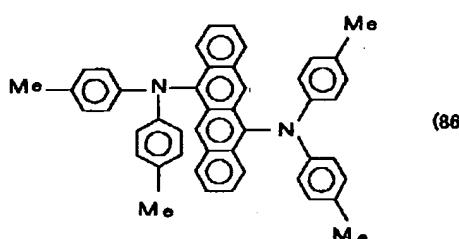
【0058】  
【化60】



10

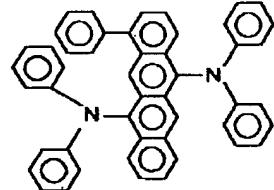


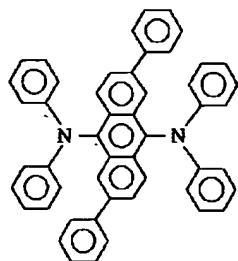
20



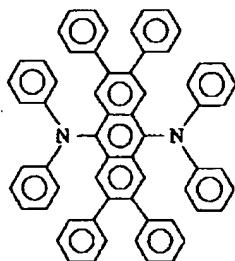
【0059】  
【化61】

30

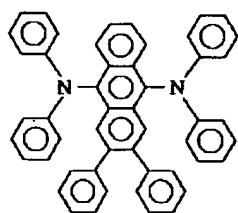


61  
(87)

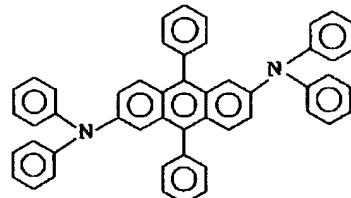
(88)



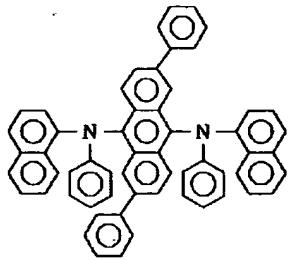
(89)



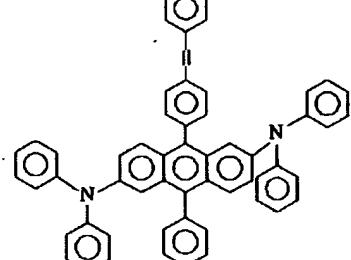
(90)



(91)



(92)

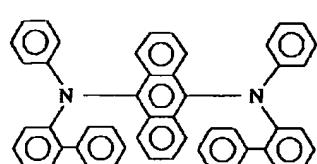


【0060】

\* \* 【化62】

(33)

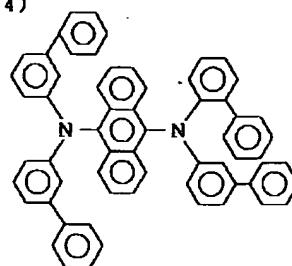
63  
(93)



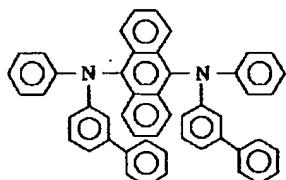
特開2001-131541

64

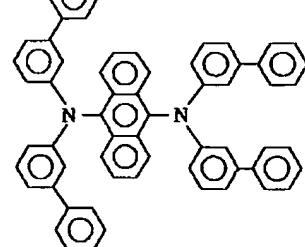
(94)



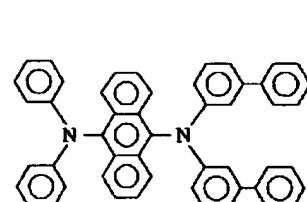
(95)



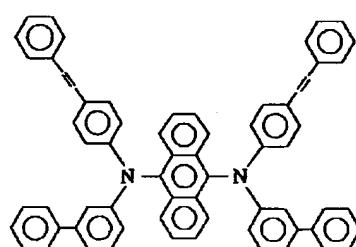
(96)



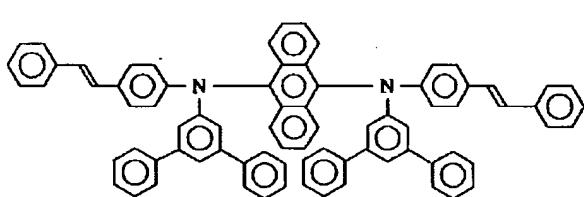
(97)



(98)

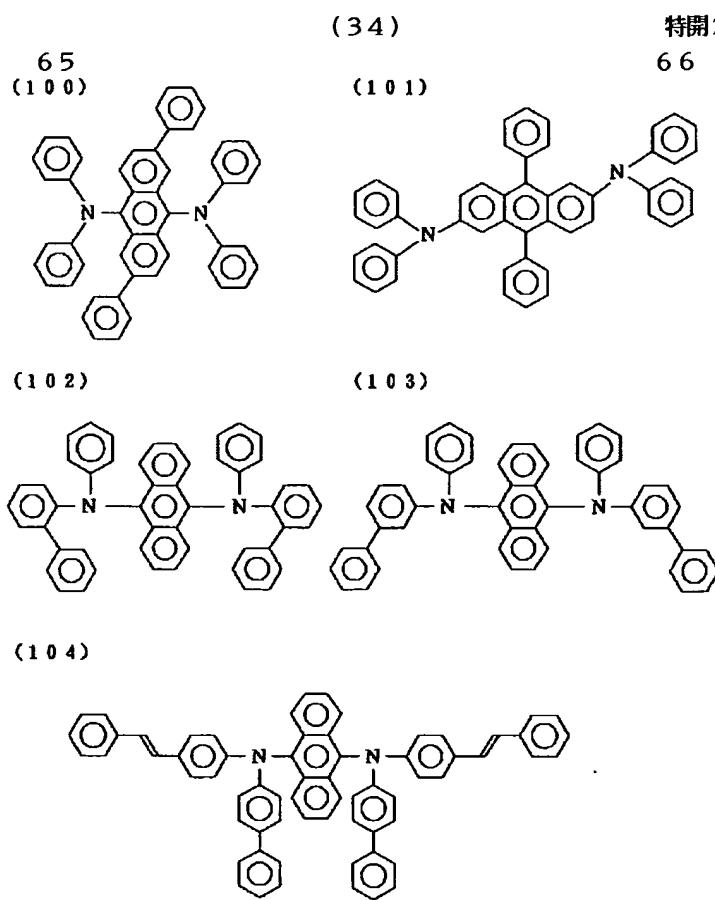


(99)



【0061】

\* \* 【化63】

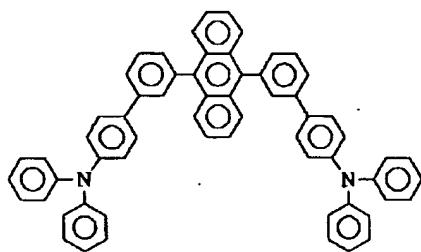


【0062】

\* \* 【化64】

(35)

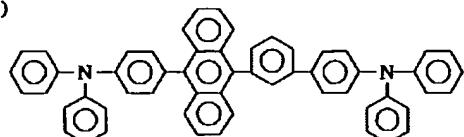
67  
(105)



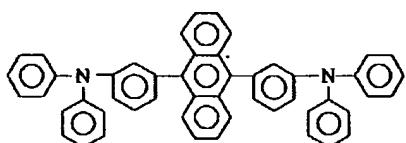
特開2001-131541

68

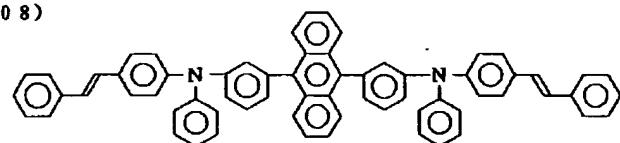
(106)



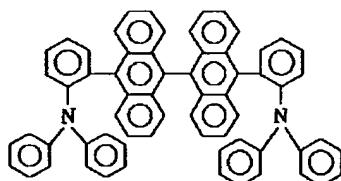
(107)



(108)



(109)

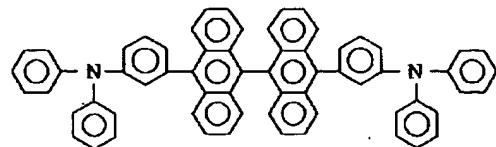


【0063】

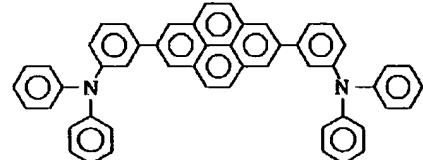
\* \* 【化65】

69  
(110)

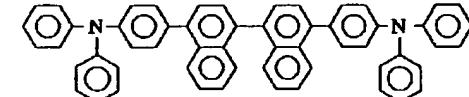
70



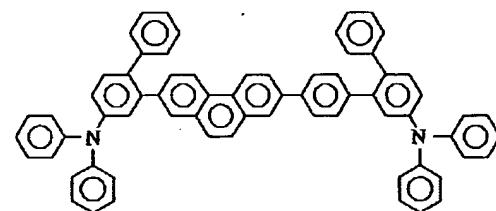
(111)



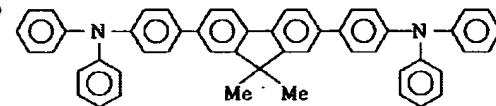
(112)



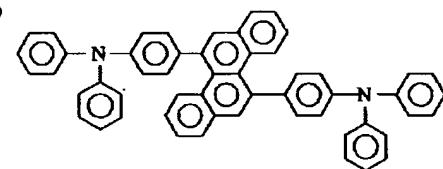
(113)



(114)



(115)



【0064】

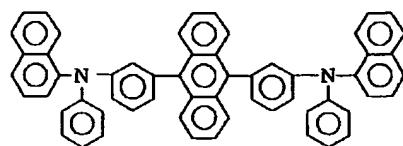
\* \* 【化66】

(37)

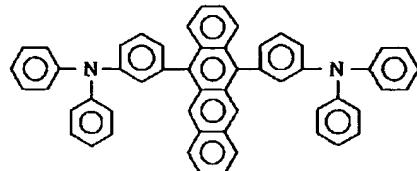
特開2001-131541

71  
(116)

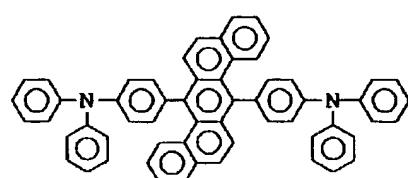
72



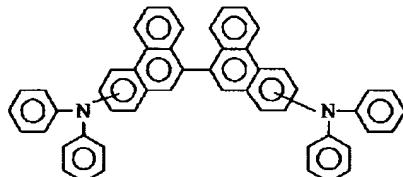
(117)



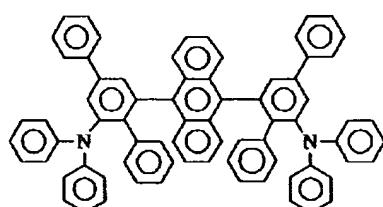
(118)



(119)

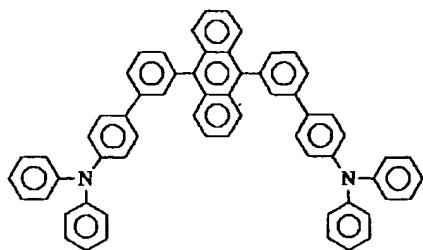


(120)



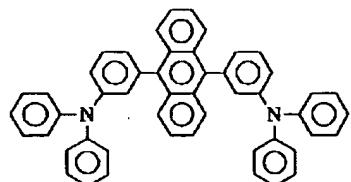
【0065】

\* \* 【化67】

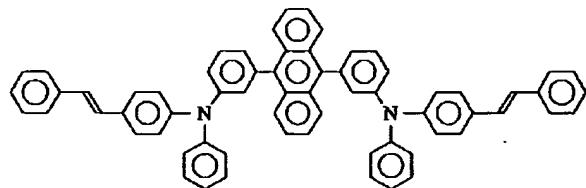
73  
(121)

74

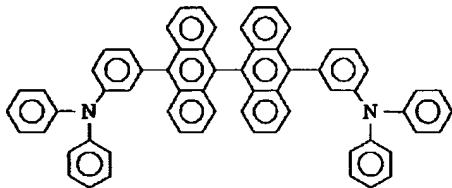
(122)



(123)



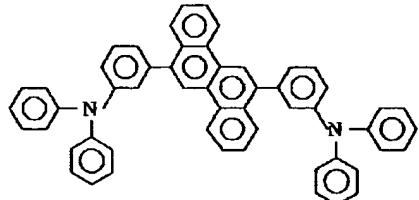
(124)



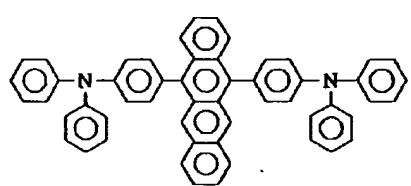
【0066】

【化68】

(125)



(126)



【0067】本発明の一般式〔1〕、〔3〕～〔10〕で示される化合物は、中心A又はBのポリフェニル構造とアミン構造が連結していることにより、固体状態で強い蛍光性を持ち、電場発光性にも優れ、蛍光量子効率が0.3以上である。また、一般式〔7〕及び〔8〕で示される化合物は、テトラセン核もしくはペンタセン核含\*50

\*有構造とアミン構造が連結していることにより、黄色、

30 橙色又は赤色の蛍光領域において、固体状態又は分散状態で強い蛍光性を持ち、電場発光性にも優れている。また、本発明の一般式〔1〕、〔3〕～〔10〕で示される化合物は、金属電極もしくは有機薄膜層からの優れた正孔注入性および正孔輸送性、金属電極もしくは有機薄膜層からの優れた電子注入性および電子輸送性を併せて持ち合わせているので、発光材料として有効に使用することができ、更には、正孔輸送性材料、電子輸送性材料もしくはドーピング材料を使用してもさしつかえない。特に一般式〔7〕及び〔8〕で示される化合物は、ドーピング材料として用いると、電子と正孔の再結合中心となるため、赤系統の高効率の発光が得られる。特に、一般式〔8〕で示される化合物は、特定の結合位にてアリールアミンとテトラセンが結合しているため高性能である。

【0068】本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入

材料を含有しても良い。しかしながら、本発明の発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができるので、本発明の発光材料のみで発光層を形成することも可能である。多層型の有機EL素子は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層したものがある。一般式〔1〕及び〔3〕～〔8〕の化合物は、高い発光特性を持ち、優れた正孔注入性、正孔輸送特性および電子注入性、電子輸送特性を有しているので、発光材料として発光層に使用することができる。

【0069】発光層には、必要に応じて、本発明の一般式〔1〕及び〔3〕～〔10〕の化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することができる。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

【0070】一般式〔1〕及び〔3〕～〔10〕の化合物と共に発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ビレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロベンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチレン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に、化合物〔7〕及び〔8〕と共に発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、キノリン金属錯体及びス

10

20

30

40

50

チルベン系誘導体である。

【0071】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロ

ン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テ

トラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾ

ール、ヒドロゾン、アシルヒドロゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0072】本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例は、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-((3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-((4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-((4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-((メチルフェニル)-N, N'-((4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、H<sub>2</sub>Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl<sub>2</sub>SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

【0073】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオ

ビランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電子注入性を向上させることもできる。

【0074】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0075】また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0076】本発明の有機EL素子においては、発光層中に、一般式(1)及び(3)～(8)の化合物の他

に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【0077】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タンクステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空中等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0078】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するよう設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルファン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネット、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

【0079】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、アラズマ、イオンプレ

一ティング等の乾式成膜法やスピニコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0080】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルファン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

【0081】以上のように、有機EL素子の発光層に本発明の化合物を用いることにより、低い印加電圧で実用上充分な発光輝度が得られるため、発光効率が高く、劣化しすぎりため寿命も長く、さらには耐熱性にも優れた有機EL素子を得ることができる。

【0082】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのパックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。本発明の材料は、有機EL素子だけでなく、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

### 【0083】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物(2)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を5:3:2の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピニコーティング法により膜厚100 nmの発光層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚150 nmの電極を形成して有機

EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5 Vの印加電圧で発光輝度200 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度14000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率2.1 (1 m/W) の発光が得られた。

#### 【0084】実施例2

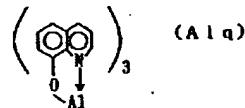
洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物(9)を真空蒸着して膜厚100 nmの発光層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚100 nmの

電極を形成して有機EL素子を得た。発光層は10<sup>-6</sup> Torrの真空中で、基板温度が室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5 Vの印加電圧で発光輝度110 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度20000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率2.1 (1 m/W) の発光が得られた。

#### 【0085】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物(2)を真空蒸着して膜厚50 nmの発光層を形成した。次いで、下記化合物(A1q)

#### 20 【化69】



を真空蒸着して膜厚10 nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚100 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は10<sup>-6</sup> Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5 Vの印加電圧で発光輝度約600 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度30000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率3.0 (1 m/W) の青緑色発光が得られた。さらに初期発光輝度600 (cd/m<sup>2</sup>)で、定電流駆動したところ半減寿命は2000時間と長かった。

#### 【0086】実施例4~16

洗浄したITO電極付きガラス板上に、第1表に示す発光材料を真空蒸着して膜厚80 nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料として上記化合物(A1q)を真空

40 蒸着して膜厚20 nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚150 nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup> Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を第1表に示す。また本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000 (cd/m<sup>2</sup>)以上の高輝度特性を有していた。

#### 【0087】

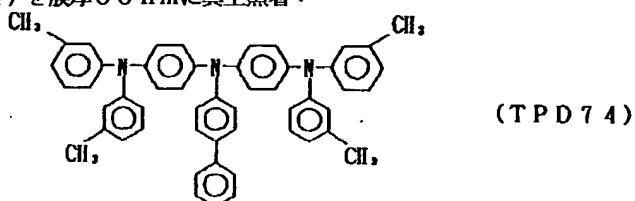
#### 【表1】

第 1 表

実施例 No.	発光材料の種類	発光効率 (1 m/W)	半減寿命 (時間)
4	(3)	2.8	3200
5	(4)	2.4	2600
6	(5)	3.0	3200
7	(6)	1.2	1200
8	(9)	2.8	2800
9	(10)	1.7	1700
10	(13)	1.0	1400
11	(14)	2.1	2700
12	(15)	2.9	4200
13	(18)	1.6	1300
14	(20)	2.6	1800
15	(26)	3.1	4000
16	(27)	1.4	2100

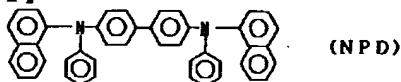
## 【0088】実施例17

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として下記化合物(TPD74)を膜厚60 nmに真空蒸着\*



次に、正孔輸送材として下記化合物(NPD)を膜厚20 nmに真空蒸着した。

## 【化71】



次に、発光材料として4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)および上記化合物(3)を、化合物(3)の割合が5重量%、膜厚40 nmとなるように同時蒸着した。尚、化合物(3)は蛍光性のドーパントとして機能する。次に、電荷注入材として上記化合物(A1q)を膜厚20 nmで蒸着し、さらにLiFを膜厚0.5 nmで蒸着後アルミニウムを膜

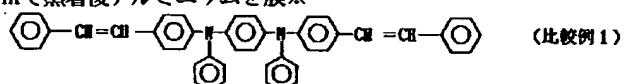
\*した。  
【化70】

※厚100 nm蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup> Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5 Vの印加電圧で発光輝度750 (cd/m<sup>2</sup>)と高輝度であった。さらに初期発光輝度400 (cd/m<sup>2</sup>)で、定電流駆動したところ半減寿命は3000時間と長寿命であった。

## 【0089】比較例1

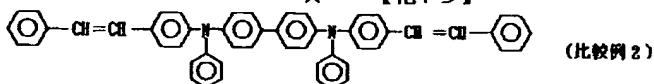
発光材料として下記化合物(比較例1)を使用したこと除き、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

## 【化72】



得られた素子の発光特性は、直流電圧5 Vの印加電圧で発光輝度60 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率0.34 (1 m/W)と充分な性能が得られなかった。

## 【0090】比較例2

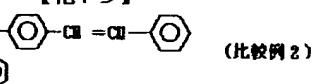


得られた素子の発光特性は、直流電圧5 Vの印加電圧で発光輝度200 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.2 (1 m/W)であったが、初期発光輝度400 (cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したところ半減寿命は600時間と寿命が短かった。

## 【0091】耐熱性試験

★発光材料として下記化合物(比較例2)を使用したこと除き、実施例3と同様にして有機EL素子を作製した。

## 【化73】



☆実施例2、実施例3、比較例1及び比較例2で作製した有機EL素子を、発光輝度を測定してから100°Cの恒温槽内に入れ、一定の電流値で500時間経過後に再度発光輝度を測定し槽内に入れる前の発光輝度と比較して輝度保持率を算出した。その結果、実施例2、実施例

☆50 3、比較例1及び比較例2の有機EL素子の輝度保持率

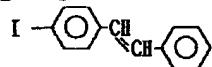
は、それぞれ85%、90%、25%、30%であった。このように、比較例1及び比較例2で使用した発光材料の化合物はガラス転移温度が100°C以下であるため輝度を保持することができなかった。これに対し、実施例2及び実施例3で使用した発光材料の化合物はガラス転移温度が110°C以上であるため耐熱性が高く、長時間に渡り充分輝度を保持することができる。

【0092】合成例1（化合物（2））

中間体Aの合成

200ミリリットル丸底フラスコに、4-ブロモベンズアルデヒド 0.38 g (2.04 mmol)、ベンジルホスホン酸エチルエステル 0.98 g (4.29 mmol)、DMSO 40ミリリットルを入れ、tBuOK 0.5 g (4.49 mmol)を室温で少しづつ添加し反応させた。18時間反応させて得られた反応液を、水500ミリリットル中に注入し、析出した粗結晶 0.5 g を沪過により採取した。100ミリリットル丸底フラスコに、上記粗結晶、KI 2.00 g (12.0 mmol)、CuI 1.14 g (6.0 mmol)、HMPA 10ミリリットルを入れ、150°Cで6時間加熱攪拌した。反応終了後、1N-塩酸水 10ミリリットルを加え、トルエンで有機層を抽出した。濃縮後にジエチルエーテル/メタノールで再結晶させて精製し、下記中間体A 0.28 g (収率45%)を得た。

【化74】

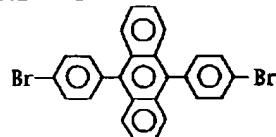


(中間体A)

【0093】中間体Bの合成

50ミリリットル丸底フラスコ中でp-ブロモアニリン 3 g (17.4 mmol)を6N-塩酸水 10ミリリットルに懸濁し冷却した。内温4°Cにて亜硫酸ナトリウム 1.25 g (18.1 mmol) / 水5.3ミリリットルをゆっくりと滴下し、同温にて1時間攪拌してジアゾニウム水溶液を得た。別途、100ミリリットル丸底フラスコ中でアントラセン 0.3 g (1.7 mmol)をアセトン 5ミリリットルに溶解した後、塩化第二銅2水和物 0.46 g / 水5.7ミリリットルを加え、4°Cまで冷却した。冷却後、上記ジアゾニウム水溶液を同温にて添加し、室温で一晩反応させた。反応後析出晶を沪取してメタノールで洗浄後乾燥し、下記中間体B 0.2 g (収率24%)を得た。

【化75】



(中間体B)

【0094】化合物（2）の合成

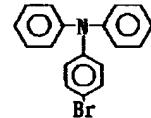
100ミリリットル丸底フラスコ中でアニリン 0.018 g (0.2 mmol)を塩化メチレン 5ミリリットルに溶解し、無水酢酸 0.05 g (0.5 mmol)を加え、室温にて1時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。この化合物に、中間体A 0.56 g (1.8 mmol)、炭酸カリウム 5 g、銅粉 0.3 g及びニトロベンゼン 20ミリリットルを加え、210°Cで2日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール 10ミリリットルと水酸化カリウム3 g / 水10ミリリットルを加え、110°Cで一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル / 水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。続いて100ミリリットル丸底フラスコ中で上記粗結晶、中間体B 0.05 g (0.1 mmol)、炭酸カリウム 5 g、銅粉 0.3 g及びニトロベンゼン 20ミリリットルを加え、220°Cで2日間加熱攪拌した。反応後析出晶を沪取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ (シリカゲル、ヘキサン / トルエン = 1/1) で精製し、黄色粉末 0.017 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MS (フィールドディソーションマススペクトル) の測定により、化合物（2）と同定された (収率20%)。

【0095】合成例2（化合物（9））

中間体Cの合成

200ミリリットル丸底フラスコ中でジフェニルアミン 51.2 g (0.3 mmol)、1,4-ジブロモベンゼン 71.4 g (0.3 mmol)、tBuOK 34.6 g (0.36 mmol)、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4.2 g (5.9 mmol) 及びキシレン1.2リットルを混合し、130°Cで一晩攪拌した。反応終了後、有機層を濃縮し褐色結晶約100 gを得た。この結晶をカラムクロマトグラフ (シリカゲル、ヘキサン / トルエン = 10/1) で精製し、下記中間体C 28 g (収率29%)を得た。

【化76】



(中間体C)

40

【0096】化合物（9）の合成

100ミリリットル丸底フラスコ中で中間体B 0.48 g (1 mmol)にジエチルエーテル 10ミリリットルを加え、-78°Cに冷却した。そこへn-ブチルリチウム 2ミリリットル (1.5 M, 3 mmol) を加え、1時間攪拌した。次にほう酸トリメチル 0.3 g (3 mmol) / ジエチルエーテル5ミリリットルを滴下した。滴下終了後、-78°Cにて1時間攪拌し、室温にて1N-塩酸水 10ミリリットルを加えた。有機層を分液後、溶媒を留去して粗結晶を得た。100ミリリ

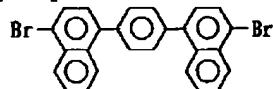
ットル丸底フラスコ中で、上記粗結晶、中間体C 0.97 g (3 mmol)、Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.2 mg、リン酸カリウム 0.32 g (1.5 mmol) 及びDMF 10ミリリットルを加え、100°Cで4時間攪拌した。有機層を分液後、溶媒を留去して粗結晶を得た。この粗結晶をカラムクロマトグラフ (シリカゲル、ベンゼン/酢酸エチル=50/1) で精製し、黄色粉末0.13 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(9)と同定された (収率14%)。

【0097】合成例3 (化合物(18))

中間体Dの合成

1, 4-ジプロモベンゼン 0.48 g (2.0 mmol) に、Mg及びジエチルエーテルを加えてGrignard試薬を調製した。別途、100ミリリットル丸底フラスコ中に、1, 4-ジプロモナフタレン 5.7 g (20.0 mmol)、NiCl<sub>2</sub> (dppp) 10 mg 及びジエチルエーテル 20ミリリットルを加え、氷浴で冷却した。そこへ上記Grignard試薬を加え、6時間加熱還流した。反応終了後、1N-塩酸水 10ミリリットルを加えた。有機層を分液後、溶媒を留去して下記中間体D 0.30 (収率30%)を得た。

【化77】



(中間体D)

【0098】化合物(18)の合成

100ミリリットル丸底フラスコ中でアニリン 0.09 g (1.0 mmol) を塩化メチレン 5ミリリットルに溶解し、無水酢酸 0.25 g (2.5 mmol) を加え、室温にて1時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。この化合物に、中間体A 0.4 g (4.5 mmol)、炭酸カリウム 5 g、銅粉 0.3 g 及びニトロベンゼン 20ミリリットルを加え、210°Cで2日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール 10ミリリットルと水酸化カリウム 3 g/水10ミリリットルを加え、110°Cで一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル/水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。続いて100ミリリットル丸底フラスコ中で、上記粗結晶、中間体D 0.5 g (1.0 mmol)、炭酸カリウム 5 g、銅粉 0.3 g 及びニトロベンゼン 20ミリリットルを加え、220°Cで2日間加熱攪拌した。反応後析出晶を沪取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ (シリカゲル、ヘキサン/トルエン=1/1) で精製し、黄色粉末 0.1 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(18)と同定された (収率10%)。

【0099】実施例18

(44) 86

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物(30)、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂 (帝人化成: バンライトK-1300) を5:3:2の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンドルリング法により膜厚100 nmの発光層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚150 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度320 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度14000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率2.5 (1 m/W) の発光が得られた。

【0100】実施例19

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物(37)を真空蒸着して膜厚100 nmの発光層を作成し、その上に、フッ化リチウムで膜厚0.3 nmの無機電子注入層を形成し、さらにアルミニウムで膜厚100 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層は10<sup>-6</sup> Torrの真空中で、基板温度が室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度110 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度20000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.2 (1 m/W) の発光が得られた。

【0101】実施例20

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材としてCuPcを真空蒸着して膜厚40 nmの正孔注入層を形成した。次に正孔輸送材として上記化合物(47)を膜厚20 nmの正孔輸送層を、さらに上記化合物(A1q) 真空蒸着して膜厚60 nmの発光層を形成し、発光層にルブレンを濃度4重量%となるように添加し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚100 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup> Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度約700 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度80000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率6.0 (1 m/W) の緑色発光が得られた。さらに初期発光輝度600 (cd/m<sup>2</sup>)で、定電流駆動したところ半減寿命は4000時間と長かった。

【0102】実施例21~33

洗浄したITO電極付きガラス板上に、第2表に示す正孔輸送材料を真空蒸着して膜厚20 nmの正孔輸送層を得た。さらに、発光材料として上記化合物(A1q)を真空蒸着して膜厚60 nmの発光層を作成し、発光層にルブレンを濃度4重量%となるように添加し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚150 nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup> Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光

50 特性を第2表に示す。また本実施例の有機EL素子は、

全て最高輝度10000 (cd/m<sup>2</sup>)以上の高輝度特性を有していた。

## 【0103】

## 【表2】

第2表

実施例 No.	正孔輸送材料の 種類	半減寿 命 (時間)
21	(30)	5200
22	(36)	5600
23	(37)	4200
24	(38)	3200
25	(41)	4800
26	(43)	6700
27	(48)	2400
28	(49)	5700
29	(50)	5200
30	(51)	6000
31	(53)	4000
32	(55)	4000
33	(56)	3200

## 【0104】実施例34

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として上記化合物(TPD74)を膜厚60nmに真空蒸着した。次に、正孔輸送材として上記化合物(NPD)を膜厚20nmに真空蒸着した。次に、発光材料として4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)フェニルアントラセン(DPVDPAN)およびドーパントとして上記化合物(36)を、化合物(36)の割合が2重量%、膜厚40nmとなるように同時に蒸着した。次に、電荷注入材として上記化合物(A1q)を膜厚20nmで蒸着し、さらにLiFを膜厚0.5nmで蒸着後アルミニウムを膜厚100nm蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧8Vの印加電圧で発光輝度500(cd/m<sup>2</sup>)と高輝度で、色純度の優れた青色発光であった。さらに初期発光輝度100(cd/m<sup>2</sup>)で、定電流駆動したところ半減寿命は7000時間と長寿命であった。尚、この素子の発光スペクトルを測定したところ、DPVBiと同一であった。すなわち、化合物(36)は発光には影響しないが、素子に長寿命を与える効果がある。

## 【0105】比較例3

ドーパントとして上記化合物(36)を添加しないことを除き、実施例34と同様にして有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度100(cd/m<sup>2</sup>)で、定電流駆動したところ半減寿命は4000時間と実施例34に比べ短かった。

## 【0106】比較例4

正孔輸送材料として上記化合物(比較例2)を使用したことと除き、実施例20と同様にして有機EL素子を作製した。得られた素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度300(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率4.2(1m/W)であったが、初期発光輝度400(cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したところ半減寿命は300時間と寿

命が短かった。

## 【0107】耐熱性試験

実施例20、実施例27及び比較例4で作製した有機EL素子を、発光輝度を測定してから105°Cの恒温槽に入れ、一定の電流値で500時間経過後に再度発光輝度を測定し槽内に入る前の発光輝度と比較して輝度保持率を算出した。その結果、実施例20及び実施例27、比較例4の有機EL素子の輝度保持率は、それぞれ87%、90%、25%であった。このように、比較例4で使用した発光材料の化合物はガラス転移温度が105°C以下であるため輝度を保持することができなかつた。これに対し、実施例20及び実施例27で使用した発光材料の化合物はガラス転移温度が110°C以上であるため耐熱性が高く、長時間に渡り充分輝度を保持することができる。

## 【0108】合成例4(化合物(30))

中間体E(6,12-ジヨードクリセン)の合成  
300ミリリットル丸底フラスコに、クリセン5g(22mmol)、四塩化炭素100ミリリットルを入れ、ヨウ素/四塩化炭素16g(64mmol/100ミリリットル)を室温で少しづつ滴下し反応させた。反応液を5時間加熱攪拌した後、析出した結晶を汎取し、四塩化炭素100ミリリットルで洗浄した。得られた粗結晶をトルエン200ミリリットルで再結晶させ、中間体E(収率35%)を得た。

## 【0109】化合物(30)の合成

100ミリリットル二口フラスコ中で、4-アミノスチルベン2g(10mmol)を塩化メチレン20ミリリットルに溶解し、無水酢酸2.5g(25mmol)を加え、室温にて1時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。300ミリリットル二口フラスコ中で、この化合物に、ヨードベンゼン4.1g(20mmol)、炭酸カリウム3g(30mmol)、銅粉0.06g(1mmol)及びニトロベンゼン100ミリリットルを加え、220°Cで2日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール10ミリリットルと水酸化カリウム30g/水100ミリリットルを加え、110°Cで一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル/水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。300ミリリットル二口フラスコ中で、得られた粗結晶と中間体E2.4g(5mmol)、炭酸カリウム3g(20mmol)、銅粉0.06g(1mmol)及びニトロベンゼン100ミリリットルを加え、230°Cで2日間加熱攪拌した。反応後析出晶を汎取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ(シリカゲル、ヘキサン/トルエン=1/1)で精製し、黄色粉末1.0gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(30)と同定された(収率25%)。

## 【0110】合成例5（化合物（36））

## 化合物（36）の合成

100ミリリットル丸底フラスコ中でジフェニルアミン3.4g(20mmol)、中間体E 4.8g(10mmol)、炭酸カリウム 3g(30mmol)、銅粉 0.06g(1mmol)及びニトロベンゼン100ミリリットルを加え、210°Cで2日間加熱攪拌した。反応後析出晶を沪取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン/トルエン=1/3）で精製し、黄色粉末 0.8gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（47）と同定された（収率30%）。

## 【0111】合成例6（化合物（38））

## 化合物（38）の合成

アルゴン気流下100ミリリットル四口フラスコに、マグネシウム 1.0g(41mmol)、THF 1ミリリットル、ヨウ素の小片を入れ、4-ブロモトリフェニルアミン 9.7g(30mmol)/THF 100ミリリットルを室温で少しづつ滴下し、滴下終了後60°Cで1時間加熱攪拌しGrignard試薬を調製した。アルゴン気流下300ミリリットル四口フラスコに、中間体E 4.8g(10mmol)、THF 50ミリリットル、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.28g(0.4mmol)及びAlH(iso-Bu)<sub>2</sub>/1.0Mトルエン溶液 1.0ミリリットル(1mmol)を入れ、上記Grignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩還流させた。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を沪取し、アセトンで洗浄した。得られた粗結晶をアセトン 100ミリリットルで再結晶させ、黄色粉末 4.3gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（38）と同定された（収率60%）。

## 【0112】合成例7（化合物（47））

## 化合物（47）の合成

100ミリリットル二口フラスコ中で、6-アミノクリセン 2.4g(10mmol)を塩化メチレン 20ミリリットルに溶解し、無水酢酸 2.5g(25mmol)を加え、室温にて1時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。300ミリリットル二口フラスコ中で、この化合物に、ヨードベンゼン 4.1g(20mmol)、炭酸カリウム 3g(30mmol)、銅粉 0.06g(1mmol)及びニトロベンゼン 100ミリリットルを加え、220°Cで2日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール 10ミリリットルと水酸化カリウム 30g/水100ミリリットルを加え、110°Cで一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル/水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。300ミリリットル二口フラスコ中で、得られた粗結晶と4,4'-ジヨードビフェニル 2g(5mmol)、

炭酸カリウム 3g(30mmol)、銅粉 0.06g(1mmol)及びニトロベンゼン 100ミリリットルを加え、230°Cで2日間加熱攪拌した。反応後析出晶を沪取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン/トルエン=1/3）で精製し、黄色粉末 0.8gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（47）と同定された（収率30%）。

## 【0113】実施例35

10 洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物（58）、2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂（帝人化成：パンライトK-1300）を5:2:2の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンドルティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度130(cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度14000(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.2(1m/W)の黄橙色発光が得られた。

## 【0114】実施例36

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物（71）を真空蒸着して膜厚100nmの発光層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度が室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度120(cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度1800(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率0.3(1m/W)の橙色発光が得られた。

## 【0115】実施例37

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物（71）を真空蒸着して膜厚50nmの発光層を形成した。次いで、上記化合物（A1q）を真空蒸着して膜厚10nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度約200(cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度12000(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.0(1m/W)の橙色発光が得られた。

## 【0116】実施例38~46

洗浄したITO電極付きガラス板上に、第3表に示す発光材料を真空蒸着して膜厚80nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料として上記化合物（A1q）を真空蒸着して膜厚20nmの電子注入層を作成し、その上

91

に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を第3表に示す。また本実施例の有機EL素子は、\*

第3表

実施例 No.	発光材料の種類	発光効率 (1m/W)	半減寿命 (時間)
38	(59)	1.2	1400
39	(60)	1.4	1600
40	(61)	0.7	1700
41	(62)	0.8	850
42	(65)	0.4	1200
43	(67)	0.6	1700
44	(70)	1.6	2400
45	(72)	1.2	1600
46	(74)	0.5	1200

## 【0118】実施例47

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として上記化合物(TPD74)を膜厚60nmに真空蒸着した。次に、正孔輸送材として下記化合物(NPD)を膜厚20nmに真空蒸着した。

【0119】次に、発光材料として4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB i)および上記化合物(58)を、化合物(58)の割合が5重量%、膜厚40nmとなるように同時蒸着した。尚、化合物(58)は蛍光性のドーパントとして機能する。次に、電荷注入材として上記化合物(A1q)を膜厚20nmで蒸着し、さらにLiFを膜厚0.5nmで蒸着後アルミニウムを膜厚100nm蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で黄色発光輝度600(c d/m<sup>2</sup>)と高輝度であった。さらに初期発光輝度400(c d/m<sup>2</sup>)で、定電流駆動したところ半減寿命は2800時間と長寿命であった。

## 【0120】実施例48

発光材料として上記化合物(A1q)およびドーパントとして上記化合物(61)を、化合物(61)の割合が5重量%となるように同時蒸着して発光層を形成したこととを除き、実施例47と同様にして有機EL素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度240(c d/m<sup>2</sup>)の赤色発光が得られ。さらに初期発光輝度400(c d/m<sup>2</sup>)で、定電流駆動したところ半減寿命は3200時間と長寿命であった。

## 【0121】比較例5

発光材料として上記化合物(比較例1)を使用したことを除き、実施例35と同様にして有機EL素子を作製した。得られた素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度60(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率0.34(1m/W)と充分な性能が得られなかった。また、発光色は青色であった。

92

\*全て最高輝度5000(c d/m<sup>2</sup>)以上の高輝度特性を有していた。

## 【0117】

## 【表3】

※【0122】比較例6

発光材料として上記化合物(比較例2)を使用したこととを除き、実施例37と同様にして有機EL素子を作製した。得られた素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度200(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率1.2(1m/W)であったが、初期発光輝度400(c d/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したところ半減寿命は600時間と寿命が短かった。また、発光色は青色であった。

## 【0123】比較例7

発光材料の上記化合物(58)の代わりに、上記化合物(比較例1)を使用したことを除き、実施例47と同様にして有機EL素子を作製した。得られた素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度200(c d/m<sup>2</sup>)であったが、初期発光輝度400(c d/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したところ半減寿命は700時間と寿命が短かく、発光色は青色であった。

## 【0124】合成例8(化合物(58))

中間体F(5,11-ジプロモナフタセン)の合成  
2リットル丸底フラスコに、5,12-ナフタセンキノン50g(0.19mmol)、塩化第二錫108g(0.57mmol)、酢酸500ミリリットル、濃塩酸200ミリリットルを入れ、2時間加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を沪取り、水洗浄した後、減圧乾燥機にて一晩乾燥し、粗結晶48gを得た。アルゴン気流下2リットル四口フラスコに、得られた粗結晶、トリフェニルfosfin 50g(0.19mmol)、DMF300ミリリットルを入れ、臭素64g(0.4mmol)/DMF200ミリリットルを室温で少しづつ滴下し反応させた。滴下終了後、200°Cで一晩加熱攪拌した。反応終了後、減圧蒸留でDMFを留去し、残さに水200ミリリットルを加えた。有機層をトルエン抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバボレーターで減圧濃縮し、オイル状の化合物を得た。カラムクロマトグラフ(シリカゲル、ヘキサン/トルエン=1/1)で精製し、黄色粉末

30 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、中間体Fと同定された（収率40%）。

【0125】化合物（58）の合成

100ミリリットル二口フラスコ中で、4-アミノスチルベン 2 g (10 mmol) を塩化メチレン 20ミリリットルに溶解し、無水酢酸 2.5 g (25 mmol) を加え、室温にて1時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。300ミリリットル二口フラスコ中で、この化合物に、ヨードベンゼン 4.1 g (20 mmol) 、炭酸カリウム 3 g (30 mmol) 、銅粉 0.06 g (1 mmol) 及びニトロベンゼン 100ミリリットルを加え、220°Cで2日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール 10ミリリットルと水酸化カリウム 30 g / 水 100ミリリットルを加え、110°Cで一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル / 水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。アルゴン気流下 100ミリリットル二口フラスコ中で、得られた粗結晶、中間体F 1.9 g (5 mmol) 、tBuOK 1.3 g (12 mmol) 、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 40 mg (5 mol%) 及びキシレン 30ミリリットルを混合し、130°Cで一晩攪拌し反応させた。反応終了後、析出晶を沪取し、メタノールで洗浄、乾燥した。カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン / トルエン = 1 / 1）で精製し、黄色粉末 0.2 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（58）と同定された（収率25%）。

【0126】合成例9（化合物（59））

化合物（59）の合成

アルゴン気流下 300ミリリットル四口フラスコに、4-ヒドロキシスチルベン 2 g (10 mmol) 、トリフェニルfosfin 5.2 g (20 mmol) 、DMF 50ミリリットルを入れ、ヨウ素 5 g (20 mmol) / DMF 50ミリリットルを室温で少しづつ滴下し反応させた。滴下終了後、200°Cで一晩攪拌した。反応終了後、減圧蒸留でDMFを留去し、残さに水

200ミリリットルを加えた。有機層をトルエンで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバボレーターで減圧濃縮し、オイル状の化合物を得た。カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン / トルエン = 1 / 1）で精製し、黄色粉末 2.5 gを得た。別途、100ミリリットル二口フラスコ中で、4-アミノスチルベン 2 g (10 mmol) を塩化メチレン 20ミリリットルに溶解し、無水酢酸 2.5 g (25 mmol) を加え、室温にて1時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。300ミリリットル二口フラスコ中で、この化合物に、上記黄色粉末

2.5 g 、炭酸カリウム 3 g (30 mmol) 、銅粉 0.06 g (1 mmol) 及びニトロベンゼン 10

0ミリリットルを加え、220°Cで2日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール 10ミリリットルと水酸化カリウム 30 g / 水 100ミリリットルを加え、110°Cで一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル / 水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。300ミリリットル二口フラスコ中で、上記粗結晶、中間体F 2.4 g (5 mmol) 、tBuOK 1.3 g (12 mmol) 、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 40 mg (5 mol%) 及びキシレン 30ミリリットルを混合し、130°Cで一晩攪拌し反応させた。反応終了後、析出晶を沪取し、メタノールで洗浄、乾燥した。カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン / トルエン = 1 / 1）で精製し、黄色粉末 0.2 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（59）と同定された（収率5%）。

【0127】合成例10（化合物（61））

化合物（61）の合成

アルゴン気流下 300ミリリットル四口フラスコに、4-ブロモトリフェニルアミン 9.7 g (30 mmol) 、トルエン 50ミリリットル及びジエチルエーテル 50ミリリットルを入れ、氷水で冷却し、n-ブチルリチウム / ヘキサン 22ミリリットル (1.52 mol / リットル、33 mmol) / THF 100ミリリットルを室温で少しづつ滴下し反応させた。滴下終了後、同温で一晩攪拌した。反応終了後、水 50ミリリットルを加え、有機層をジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバボレーターで減圧濃縮し、オイル状の化合物 7.4 gを得た。300ミリリットル四口フラスコに、上記化合物、ヨウ化カリウム 6.6 g (40 mmol) 及び酢酸 100ミリリットルを入れ、一時間加熱還流させた。反応終了後、室温まで冷却して析出晶を沪取した。得られた結晶を水とアセトンで洗浄して橙色固体 2.7 gを得た。この橙色固体は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（61）と同定された（収率35%）。

【0128】合成例11（化合物（62））

中間体G (5,11-ジヨードナフタセン) の合成

500ミリリットル丸底フラスコに、ナフタセン 50 g (0.22 mmol) 、テトラクロロエタン 200ミリリットルを入れ、ヨウ素 / 四塩化炭素 160 g (0.64 mol / 200ミリリットル) を室温で少しづつ滴下し反応させた。反応液を5時間加熱攪拌した後、析出した結晶を沪取し、メタノール 500ミリリットルで洗浄した。得られた粗結晶をトルエン 200ミリリットルで再結晶させ、中間体G 34 gを得た（収率40%）。

【0129】化合物（62）の合成

アルゴン気流下 100ミリリットル四口フラスコに、マグネシウム 1.0 g (41 mmol) 、THF 1ミ

リリットル、ヨウ素の小片を入れ、4-プロモトリフェニルアミン 9.7 g (30 mmol) / THF 100 ミリリットルを室温で少しずつ滴下し、滴下終了後60°Cで1時間加熱攪拌し Grignard 試薬を調製した。アルゴン気流下300ミリリットル四口フラスコに、中間体G 4.8 g (10 mmol)、THF 50ミリリットル、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.28 g (0.4 mmol) 及び AlH (iso-Bu)<sub>2</sub> / 1.0 Mトルエン溶液 1.0ミリリットル (1 mmol) を入れ、上記 Grignard 試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩還流させた。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を沪取し、アセトンで洗浄した。得られた粗結晶をアセトン 100ミリリットルで再結晶させ、黄色粉末 3.6 gを得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (62) と同定された (収率 50%)。

## 【0130】実施例49

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として上記化合物 (TPD74) を膜厚 60 nm に真空蒸着した。次に、正孔輸送材として上記化合物 (NPD) を膜厚 20 nm に真空蒸着した。次に、発光材料として上記化合物 (A1q) およびドーパントとして上記化合物 (75) を、化合物 (75) の割合が 2 重量%、膜厚 40 nm となるように同時蒸着した。次に、電子注入材として上記化合物 (A1q) を膜厚 20 nm で蒸着し、さらに LiF を膜厚 0.5 nm で蒸着後アルミニウムを膜厚 100 nm 蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10<sup>-6</sup> Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧 8 V の印加電圧で発光輝度 500 (cd/m<sup>2</sup>) と高輝度で、橙色発光であった。さらに初期発光輝度 500 (cd/m<sup>2</sup>) で、定電流駆動したところ半減寿命は 2000 時間を越え特に長寿命であった。

## 【0131】実施例50

ドーパントとして上記化合物 (75) に代えて上記化合物 (86) を添加したことを除き、実施例49と同様にして有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度 500 (cd/m<sup>2</sup>) で、定電流駆動したところ半減寿命は 2000 時間と長寿命であった。発光色は朱色であった。

## 【0132】実施例51

ドーパントとして上記化合物 (75) に代えて上記化合物 (82) を添加したことを除き、実施例49と同様に

して有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度 500 (cd/m<sup>2</sup>) で、定電流駆動したところ半減寿命は 2800 時間以上と長寿命であった。発光色は赤色であった。

## 【0133】合成例12 (化合物 (75))

## 化合物 (75) の合成

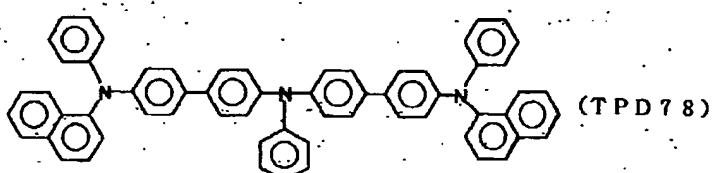
アルゴン気流下 200 ミリリットル三口フラスコ中で、6,12-ジプロモナフタセン (40577-78-4) 2.16 g (5.6 mmol)、Pd (OAc)<sub>2</sub> 0.06 g (0.3 mmol)、P(tBu)<sub>3</sub> 0.23 g (1.1 mmol)、NaOtBu 1.51 g (15.7 mmol)、Ph<sub>2</sub>NH 1.89 g (1.2 mmol) 及びトルエン 25 ml を加え、120°Cで 7 時間加熱攪拌し反応させた。反応終了後放冷し、赤色結晶を沪取した後、トルエンと水で洗浄、減圧乾燥して赤色粉末 3.02 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (75) と同定された (収率 96%)。NMR (CDCl<sub>3</sub>、TMS) において、6.8~7.0 (m, 2H)、7.0~7.4 (m, 10H)、7.8~7.9 (m, 1H)、8.0~8.1 (m, 1H)、8.85 (s, 1H) であった。

## 【0134】実施例52

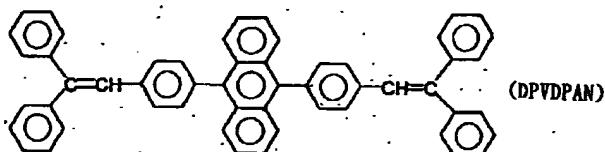
25 mm × 75 mm × 1.1 mm の大きさのガラス基板上に、膜厚 100 nm インジウム・スズ酸化物膜の透明性アノードを設け、紫外線とオゾンを併用して 10 分間洗浄した。このガラス基板を真空蒸着装置 (日本真空技術 (株)) を入れ、約 10<sup>-4</sup> Pa に減圧した。その後、上記 TPD74 を、蒸着速度 0.2 nm/秒で 60 nm の厚さに蒸着した。次いで、下記構造の TPD78 を、蒸着速度 0.2 nm/秒で 20 nm の厚さに蒸着した。次に、下記構造の DPVDPAN 及び発光材料として上記化合物 (100) を同時蒸着して 40 nm の厚さの発光層を形成した。この時の DPVDPAN の蒸着速度は 0.4 nm/秒、化合物 (100) の蒸着速度は 0.01 nm/秒であった。さらに、上記 A1q を蒸着速度 0.2 nm/秒で蒸着し、最後にアルミニウムとリチウムとを同時蒸着することにより、陰極を 150 nm の厚さで形成して有機EL素子を得た。この時の、アルミニウムの蒸着速度は 1 nm/秒であり、リチウムの蒸着速度は 0.004 nm/秒であった。

## 【化78】

97



98



得られた有機EL素子について性能を評価した。第4表に示す電圧における発光輝度を測定し、発光効率を算出し、発光色を観察した。さらに、窒素気流下で初期発光輝度500 (cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動し、発光輝度250 (cd/m<sup>2</sup>)となる半減寿命を測定した。これらの結果を第4表に示す。

### 【0135】実施例53～62

実施例52において、化合物(100)の代わりに、発光材料として第4表に示した化合物を使用した以外は同様にして有機EL素子を作製し、評価した。それらの結果を第4表に示す。

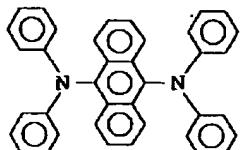
【0136】比較例8

実施例5.2において、化合物(100)の代わりに、発\*

第 4 表

\*光材料として下記ジアミン化合物

〔化79〕



を使用した以外は同様にして有機EL素子を作製し、評価した。それらの結果を第4表に示す。

〔0137〕

【表4】

		電圧 (V)	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (lm/W)	半減寿命 (時間)	発光色
実 施 例	5.2	6.0	120	4.50	1800	緑
	5.3	6.0	240	3.90	2000	青緑
	5.4	6.0	130	4.60	1700	緑
	5.5	6.0	210	4.90	2500	青緑
	5.6	7.0	230	4.00	1500	黄緑
	5.7	6.0	120	2.90	2100	青
	5.8	6.0	180	3.40	1800	緑
比較例8		6.0	150	3.70	1200	緑

【0138】第4表に示したように、本発明の一般式〔9〕及び〔10〕の化合物を発光材料又は正孔輸送材料として使用した実施例52～62の有機EL素子は、上記比較例8のジアミン化合物を使用した有機EL素子に比べ発光輝度、発光効率及び寿命共に優れていた。

### 【0139】合成例13（化合物（100））

## 中間体Hの合成

アルゴン気流下、冷却管付き 1リットル三口フラスコ中に、4-ブロモフタル酸無水物 22.7g (0.1m o1)、炭酸ナトリウム 42.4g (0.4m o1)、水 300ミリリットルを加え、60°Cまで加熱し溶解させた。溶解後室温まで冷却し、フェニルボロン酸 18.3g (0.15m o1) と酢酸パラジウム

※0.7g(3mol%)を加え、室温で一晩攪拌した。反応終了後、水を加えて析出晶を溶解させ、触媒を沪過にて除去後濃塩酸にて酸析し、析出晶を沪取水洗した。得られた結晶を酢酸エチルの溶解させ、有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバボレーターで減圧濃縮し、目的とする中間体H 23.7g(収率98%)を得た。

### 【0140】中間体Iの合成

冷却管付き 500 ミリリットルナスフラスコ中に、中間体 H 23.7 g (98 mmol) と無水酢酸 200 ミリリットルを加え、80°C にて 3 時間攪拌した。反応終了後、過剰な無水酢酸を留去し、目的とする中間体 I 22 g (収率 10%) を得た。

## 中間体Jの合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、ビフェニル 7.7g (50mmol)、無水塩化アルミニウム 13.4g (0.1mol)、1,2-ジクロロエタン 200ミリリットルを加え、0℃まで冷却した。次に中間体I 22g (98mmol)を徐々に添加し、40℃にて2時間攪拌した。反応終了後に氷水を加え、クロロホルムで分液抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバボレーターで減圧濃縮し、目的とする中間体J 19.0g (収率10.0%)を得た。

## 【0141】中間体Kの合成

冷却管付き500ミリリットルナスフラスコ中に、ポリリン酸 200ミリリットルを入れ、150℃に加熱した。次に、中間体J 19g (50mmol)を少量ずつ添加し、同温にて3時間攪拌した。反応終了後に氷水を加え、クロロホルムで分液抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバボレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶を、カラムクロマトグラフ (シリカゲル、クロロホルム/メタノール=99/1) で精製し、目的とする中間体K 19g (収率55%)を得た。

## 中間体Lの合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットルナスフラスコ中に、中間体K 19.0g (28mmol)、塩化スズ 0.19g (1mmol)、酢酸100ミリリットル、濃塩酸 50ミリリットルを加え、2時間加熱還流した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を汎取し、水で洗浄し目的とする中間体L 19g (収率100%)を得た。

## 【0142】中間体Mの合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、中間体L 19.0g (28mmol)、トリフェニルホスフィン 16g (60mmol)、DMF 200ミリリットルを加えた。続いて、臭素 9.6g (60mmol)/DMF 50ミリリットルを徐々に滴下した後、200℃で8時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を汎取し、水、メタノールで洗浄し目的とする中間体M 6.7g (収率50%)を得た。

## 化合物(100)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、中間体M 4.9g (10mmol)、ジフェニルアミン 5.1g (30mmol)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジバラジウム 0.14g (1.5mol%)、トリ- $\alpha$ -トルイルホスフィン 0.91g (3mol%)、t-ブロキシナトリウム 2.9g (30mmol)、乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を汎取し、メタノール100

20

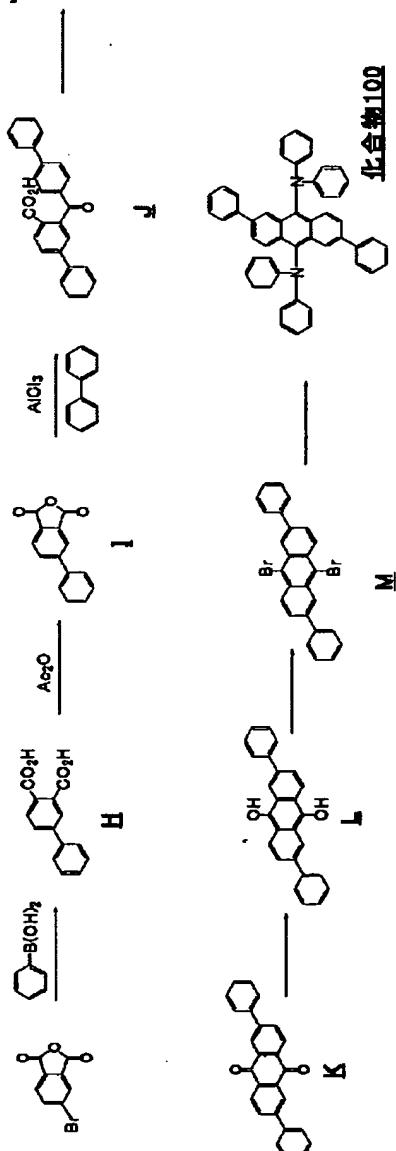
30

40

50

ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.0gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(100)と同定された(収率60%)。【0143】上記中間体の構造式及び化合物(100)の反応経路を以下に示す。

## 【化80】



## 【0144】合成例14(化合物(101))

## 中間体Nの合成

アルゴン気流下で、冷却管付き500ミリリットルナスフラスコ中に、2,6-ジヒドロキシアントラキノン 12g (50mmol)、汎化メチル 42.5g (0.3mol)、水酸化カリウム 17g (0.3mol)、DMSO 200ミリリットルを加え、室温で2時間攪拌した。反応終了後、析出した結晶を汎取し、メタノール 100ミリリットルにて洗浄し目的とする中間体N 10.7g (収率80%)を得た。

101

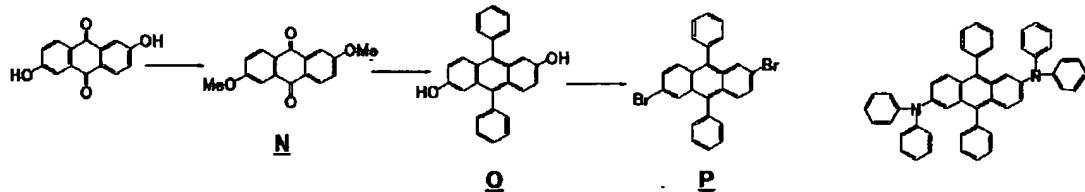
## 中間体Oの合成

アルゴン気流下で、500ミリリットル三口フラスコ中に、中間体N 10.7 (40mmol)、乾燥THF 200ミリリットルを加え-40℃に冷却後、1.5 Mフェニルリチウム/ヘキサン溶液 53ミリリットル (80mmol) を徐々に滴下した。滴下終了後、室温にて一晩攪拌した。反応終了後、析出した結晶を汎取し、メタノール 100ミリリットルに継ぎアセトン 100ミリリットルにて洗浄した。得られたジオール体粗結晶はそれ以上精製せず、次の反応に用いた。冷却管付き500ミリリットルナスフラスコ中に、上記粗結晶、57%沃化水素水 100ミリリットル、酢酸 200ミリリットルを加え、3時間加熱還流した。室温まで冷却後、少量の次亜リン酸を加え、過剰な沃化水素をクエンチした。析出した結晶を汎取し、水 100ミリリットル、メタノール 100ミリリットル、アセトン 100ミリリットルの順番で洗浄し目的とする中間体O 10.1 g (収率70%)を得た。

## 【0145】中間体Pの合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、中間体O 10.1 g (28mmol)、トリフェニルホスフィン 7.9 g (30mmol)、D\*

## 化合物101



## 化合物101

## 【0147】合成例15 (化合物(102))

## 中間体Qの合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、2-プロモビフェニル 11.7 g (50mmol)、アニリン 19 g (0.2mol)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジバラジウム 0.69 g (1.5mol%)、トリ-オ-トルイルホスフィン 0.46 g (3mol%)、t-ブロキシナトリウム 7.2 g (75mmol)、乾燥トルエン 100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を汎取し、メタノール 100ミリリットルにて洗浄して得られた粗結晶を酢酸エチル 50ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体Q 9.8 g (収率80%)を得た。

## 化合物(102)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フ

10

\* MF 200ミリリットルを加えた。続いて、臭素 4.8 g (30mmol) / DMF 50ミリリットルを徐々に滴下した後、200℃で8時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を汎取し、水、メタノールで洗浄し目的とする中間体P 8.2 g (収率60%)を得た。

## 化合物(101)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、中間体P 4.9 g (30mmol)、ジフェニルアミン 5.1 g (30mmol)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジバラジウム 0.14 g (1.5mol%)、トリ-オ-トルイルホスフィン 0.91 g (3mol%)、t-ブロキシナトリウム 2.9 g (30mmol)、乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を汎取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.0 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(101)と同定された(収率60%)。

【0146】上記中間体の構造式及び化合物(101)の反応経路を以下に示す。

## 【化81】

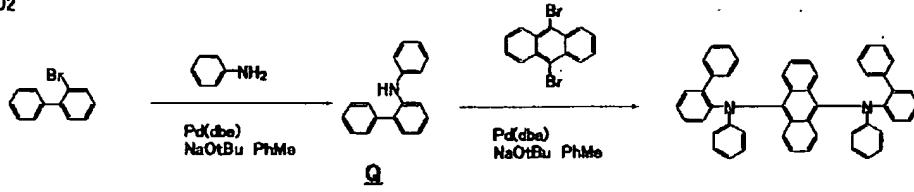
※ラスコ中に、9,10-ジブロモアントラセン 2.4 g (10mmol)、中間体Q 7.4 g (30mmol)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジバラジウム 0.14 g (1.5mol%)、トリ-オ-トルイルホスフィン 0.91 g (3mol%)、t-ブロキシナトリウム 2.9 g (30mmol)、乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を汎取し、メタノール 100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.3 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(102)と同定された(収率65%)。

【0148】上記中間体の構造式及び化合物(102)の反応経路を以下に示す。

## 【化82】

103

化合物102



## 【0149】合成例16（化合物（103））

## 中間体Rの合成

アルゴン気流下、冷却管付き1リットル三口フラスコ中に、3-フェニルフェノール 34 g (0. 2 mol) 1)、トリフェニルホスフィン 58 g (0. 22 mmol)、DMF 300ミリリットルを加えた。続いて、臭素 35 g (0. 22 mmol) / DMF 100ミリリットルを徐々に滴下した後、200°Cで8時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を沪取し、水、メタノールで洗浄し目的とする中間体R 37 g (収率80%)を得た。

## 中間体Sの合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、アニリン19 g (0. 2 mmol) 20)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジバラジウム0. 69 g (1. 5 mol 1%)、トリ-ο-トルイルホスフィン 0. 46 g (3 mol 1%)、t-ブロトキシナトリウム 7. 2 g (75 mmol)、乾燥トルエン 100ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を沪取し、メタノール 10\*

\* 0ミリリットルにて洗浄して得られた粗結晶を酢酸エチル 50ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体Q 9. 8 g (収率80%)を得た。

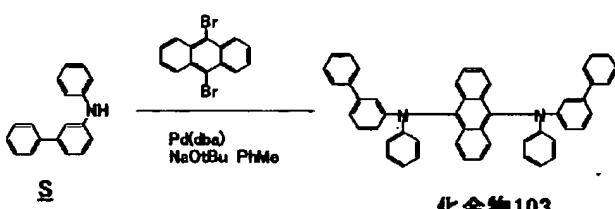
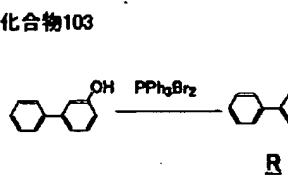
## 化合物（103）の合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、9, 10-ジプロモアントラセン 2. 4 g (10 mmol)、中間体S 7. 4 g (30 mmol) 1)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジバラジウム 0. 14 g (1. 5 mol 1%)、トリ-ο-トルイルホスフィン 0. 91 g (3 mol 1%)、t-ブロトキシナトリウム 2. 9 g (30 mmol 1)、乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を沪取し、メタノール 100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.

2 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（103）と同定された（収率70%）。

【0150】上記中間体の構造式及び化合物（103）の反応経路を以下に示す。

## 【化83】



## 【0151】合成例17（化合物（104））

## 中間体Tの合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、4-プロモビフェニル 23 g (0. 1 mol) 1)、アミノスチルベン 9. 8 g (50 mmol) 1)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジバラジウム 0. 69 g (1. 5 mol 1%)、トリ-ο-トルイルホスフィン 0. 46 g (3 mol 1%)、t-ブロトキシナトリウム 7. 2 g (75 mmol 1)、乾燥トルエン 100ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を沪取し、メタノール 100ミリリットルにて洗浄して得られた粗結晶を酢酸エチル 50ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体T 13. 9 g (収率80%)を得た。

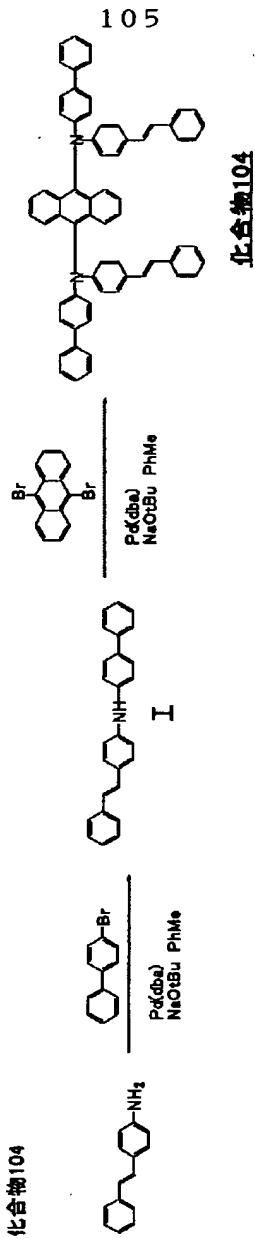
## 化合物（104）の合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フ

ラスコ中に、9, 10-ジプロモアントラセン 2. 4 g (10 mmol 1)、中間体T 7. 4 g (30 mmol 1)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジバラジウム 0. 14 g (1. 5 mol 1%)、トリ-ο-トルイルホスフィン 0. 91 g (3 mol 1%)、t-ブロトキシナトリウム 2. 9 g (30 mmol 1)、乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を沪取し、メタノール 100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4. 5 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（104）と同定された（収率70%）。

【0152】上記中間体の構造式及び化合物（104）の反応経路を以下に示す。

## 【化84】



物をろ別し、ろ液をロータリーエバボレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶を、カラムクロマトグラフ（シリカゲル、塩化メチレン）で精製し、目的とする中間体 U 19 g (収率60%)を得た。

#### 中間体Vの合成

アルゴン気流下、冷却管付き1リットル三口フラスコ中に、マグネシウム 1.6 g (6.6 mmol)、ヨウ素の小片、THF 100ミリリットルを入れ、室温で30分間攪拌後、中間体 U 19 g (6.0 mmol)/TH

10 F 300ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60°Cで1時間加熱攪拌しGrignard試薬を調製した。アルゴン気流下、冷却管付き1リットル三口フラスコ中に、1,3ジブロモベンゼン 4.2 g (0.18 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 2.1 (5 mol%)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液 6ミリリットル (1 M, 6 mmol)、THF 200ミリリットルを加えた。ここに上記Grignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を

20 氷水冷却して析出晶を沪取し、アセトンで洗浄し目的とする中間体 V 14 g (収率60%)を得た。

#### 【0154】化合物(121)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、マグネシウム 0.8 g (3.3 mmol)、ヨウ素の小片、THF 50ミリリットルを入れ、室温で30分間攪拌後、中間体 V 12 g (3.0 mmol)/THF 100ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60°Cで1時間攪拌しGrignard試薬を調製した。アルゴン気流下、冷却管付き500

30 ミリリットル三口フラスコ中に、9,10-ジブロモアントラセン 3.4 g (10 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.4 g (5 mol%)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液 1ミリリットル (1 M, 1 mmol)、THF 100ミリリットルを加えた。ここに上記Grignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を沪取し、メタノール 50ミリリットル、アセトン 50ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末 4.1 gを得た。

40 この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(121)と同定された(収率50%)。

【0155】上記中間体の構造式及び化合物(121)の反応経路を以下に示す。

【化85】

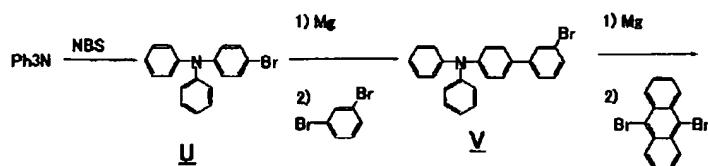
#### 【0153】合成例18(化合物(121))

##### 中間体Uの合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、トリフェニルアミン 25 g (0.1 mol)、N-ブロモスクシンイミド 18 g (0.1 mol)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.82 g (5 mol%)、DMF 200ミリリットルを加え、110°Cで4時間加熱攪拌した。反応終了後、不純

107

化合物121



108

化合物121

## 【0156】合成例19（化合物（122））

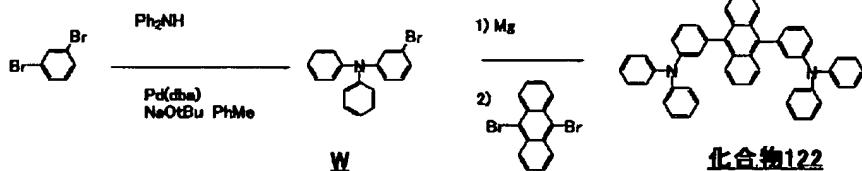
## 中間体Wの合成

アルゴン気流下、冷却管付き300リットル三口フラスコ中に、1, 3-ジブロモベンゼン 19 g (80 mmol)、ジフェニルアミン 6. 5 g (20 mmol) 1)、トリス（ジベンジリデシアセトン）ジバラジウム 0. 27 g (1. 5 mol 1%)、トリー-ο-トルイルホスフィン 0. 18 g (3 mol 1%)、t-ブトキシナトリウム 2. 9 g (30 mmol) 1)、乾燥トルエン 100ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を沪取し、メタノール 100ミリリットルにて洗浄し、得られた粗結晶を酢酸エチル 50ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体W 4. 9 g (収率75%)を得た。

## 化合物（122）の合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、マグネシウム 0. 5 g (20 mmol) 1)、ヨウ素の小片、THF 50ミリリットルを入れ、室温で30分間攪拌後、中間体W 4. 9 g (15\*

化合物122



## 【0158】合成例20（化合物（123））

## 中間体Xの合成

アルゴン気流下、冷却管付き300リットル三口フラスコ中に、プロモベンゼン 16 g (0. 1 mol)、アミノスチルベン 9. 8 g (50 mmol) 1)、トリス（ジベンジリデシアセトン）ジバラジウム 0. 69 g (1. 5 mol 1%)、トリー-ο-トルイルホスフィン 0. 46 g (3 mol 1%)、t-ブトキシナトリウム 7. 2 g (75 mmol) 1)、乾燥トルエン 100ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を沪取し、メタノール 100ミリリットルにて洗浄し、得られた粗結晶を酢酸エチル 50ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体X 11 g (収率80%)を得た。

## 中間体Yの合成

アルゴン気流下、冷却管付き500リットル三口フラスコ中に、プロモベンゼン 38 g (0. 16 mol)、※50

\* mmol 1) / THF 100ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60°Cで1時間攪拌しGrignard試薬を調製した。アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、9-10ジブロモアントラセン 1. 7 g (5 mmol) 1)、ジクロロビス（トリフォニルホスフィン）バラジウム 0. 2 g (5 mol 1%)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液 0. 5ミリリットル (1 M, 0. 5 mmol) 1)、THF 100ミリリットルを加えた。ここに上記Grignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を沪取し、メタノール 50ミリリットル、アセトン 50ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末 1. 7 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（122）と同定された（収率50%）。

【0157】上記中間体の構造式及び化合物（122）の反応経路を以下に示す。

## 【化86】

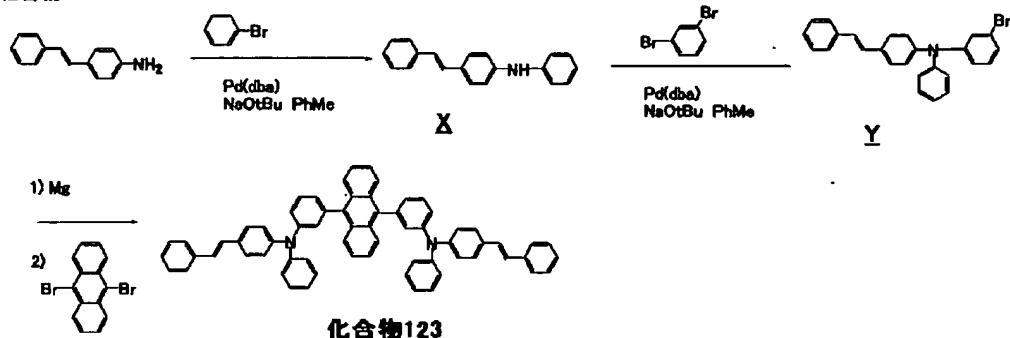
※中間体X 11 g (40 mmol 1)、トリス（ジベンジリデシアセトン）ジバラジウム 0. 55 g (1. 5 mol 1%)、トリー-ο-トルイルホスフィン 0. 37 g (3 mol 1%)、t-ブトキシナトリウム 5. 8 g (60 mmol 1)、乾燥トルエン 300ミリリットルを加えた後、120°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を沪取し、メタノール 100ミリリットルにて洗浄し、得られた粗結晶を酢酸エチル 50ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体Y 13 g (収率75%)を得た。

## 【0159】化合物（123）の合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、マグネシウム 0. 97 g (40 mmol 1)、ヨウ素の小片、THF 50ミリリットルを入れ、室温で30分間攪拌後、中間体Y 12 g (30 mmol 1) / THF 100ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60°Cで1時間攪拌しGrignard試

薬を調製した。アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、9, 10-ジブロモアントラセン 3.4 g (10 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.4 g (5 mol 1%)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液 1ミリリットル (1M, 1 mmol)、THF 100ミリリットルを加えた。ここに上記Grignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌し\*

化合物123



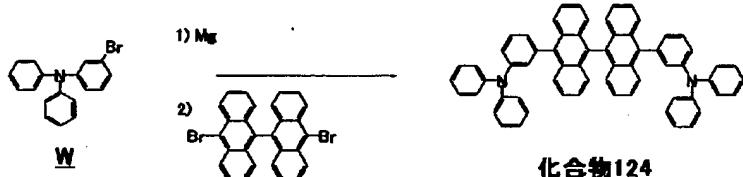
化合物123

## 【0161】合成例21(化合物(124))

## 化合物(124)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、10, 10'-ジブロモ-9, 9'-ビアンシリル 2.5 g (5 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.2 g (5 mol 1%)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液 0.5ミリリットル (1M, 0.5 mmol)、THF 100ミリリットルを加えた。ここに合成例(19)で調製したGrignard試薬を室温で滴下※

化合物124



化合物124

## 【0163】合成例22(化合物(125))

## 化合物(125)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、6, 12ジブロモクリセン 1.9 g (5 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.2 g (5 mol 1%)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液 0.5ミリリットル (1M, 0.5 mmol)、THF 100ミリリットルを加えた。ここに合成例(19)で調製したGrignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を冰水冷却して析出晶を沪取し、メタノール 50ミリリットル、アセトン 50ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末 5.4 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(125)と同定された(収率50%)。

\*た。反応終了後、反応液を冰水冷却して析出晶を沪取し、メタノール 50ミリリットル、アセトン 50ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末 5.4 gを得た。

この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(125)と同定された(収率50%)。

【0160】上記中間体の構造式及び化合物(123)の反応経路を以下に示す。

## 【化87】

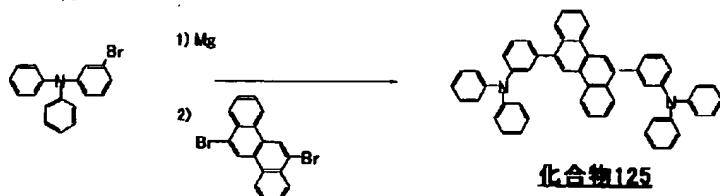
## 【化88】

## 【化89】

## 【化90】

111

化合物125

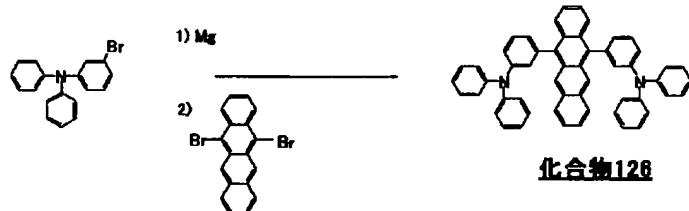


## 【0165】合成例23（化合物（126））

## 化合物（126）の合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、5,12-ジブロモナフタセン 1.9g (5mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.2g (5mol%)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液 0.5ミリリットル (1M, 0.5mmol)、THF 100ミリリットルを加えた。ここに合成例(19)で調製したGrignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩\*

化合物126



## 【0167】

【発明の効果】本発明の上記一般式〔1〕、〔3〕～〔6〕及び〔9〕～〔10〕で表される有機EL素子材料を発光材料、正孔注入材料、正孔輸送材料又はドーピング材料として使用した有機EL素子は、低い印加電圧で実用上充分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間使用しても性能が劣化しづらく寿命が長く、耐熱性※

\* 加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を汎取し、メタノール 50ミリリットル、アセトン 50ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末 2.1gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（126）と同定された（収率60%）。

【0166】上記化合物（126）の反応経路を以下に示す。

【化90】

※にも優れ高温の環境下でも性能が低下することが無い。また、上記一般式〔7〕及び〔8〕で表される有機EL素子材料を発光材料、正孔注入材料、正孔輸送材料又はドーピング材料として使用した有機EL素子は、黄色、橙色～赤色の領域において、低い印加電圧で実用上充分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間使用しても性能が劣化しづらく寿命が長い。

フロントページの続き

(72)発明者 古賀 英俊

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 池田 秀嗣

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

F ターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB06 AB14

CA01 CB01 DA00 DB03 EB00

FA01